

Volumetrische und resistometrische Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik der Hydrierung von Titan

von

M. Schneider
aus Lichtenfels

Erlangen 1983

Vollständige und vollständige
Untersuchungen zur Thermodynamik
und Kinetik der Wärmeübertragung

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Volumetrische und resistometrische Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik der Hydrierung von Titan

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
M. Schneider
aus Lichtenfels

Erlangen 1983

Als Dissertation genehmigt vom Fachbereich der
Technischen Fakultät der Universität Erlangen- Nürnberg

Tag der Einreichung:	30.09.1983
Tag der Promotion:	17.02.1984
Dekan:	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche
	Prof. Dr. U. Zwicker

A b s t r a c t

Schneider, Manfred:

VOLUMETRISCHE UND RESISTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMODYNAMIK UND KINETIK DER HYDRIERUNG VON TITAN

Es wird die sehr gute Anwendbarkeit der benutzten Meßmethoden, der Volumetrie und der Resistometrie, zur Untersuchung des Systems Ti-H gezeigt. Mit Hilfe einer volumetrischen Apparatur kann an dicken Zylinderproben nur die diffusionskontrollierte Hydrierung, mit einer resistometrischen Apparatur, an dünnen Titanfolien, alleine die phasengrenzreaktionskontrollierte Hydrierung und Dehydrierung zeitlich verfolgt werden. Das Sievert'sche Verhalten bei niedrigen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs, wird bestätigt. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Abweichung zu niedrigeren Löslichkeiten auf. Die erhaltenen Löslichkeitsdaten stehen im Einklang mit Werten aus der Literatur. Es werden die Diffusionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit in der reinen α -Phase und der reinen β -Phase bestimmt. Das Überschreiten der Phasengrenzen im Zustandsdiagramm Ti-H, hat bei volumetrisch ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven jeweils eine beschleunigte Wasserstoffaufnahme zur Folge. Die α/β -Phasenumwandlung wird durch steigende Konzentrationen gelösten Sauerstoffs verlangsamt. Oberhalb 600°C verläuft die Hydrierungsreaktion diffusionskontrolliert, darunter phasengrenzreaktionskontrolliert, da eine dichte Oxidschicht stabil aufwachsen kann. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserstoff läßt sich durch kinetische Ansätze beschreiben. Dabei wird als geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls ermittelt. Eine vorhandene Oxidschicht wirkt dissoziations- und nicht diffusionshemmend. Die Reaktionshemmung infolge einer Oxidschicht kann durch Sputtern beseitigt werden. Unterhalb 500°C bildet sich eine stabile Oxidschicht (TiO₂, Rutil) aus, oberhalb 600°C wird das Oxid instabil und dissoziiert. Das Überschreiten der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H bei der Hydrierung führt zur Ausbildung eines Maximums des spezifischen elektrischen Widerstandes. Aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lage dieses Maximums kann der Verlauf der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H in guter Näherung ermittelt werden.



Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wird die sehr gute Anwendbarkeit der benutzten Meßmethoden der Volumetrie und der Resistometrie zur Untersuchung des Systems Ti-H gezeigt. Aus meßtechnischen Gründen ist jeweils nur die eine Methode für die zu untersuchende Reaktion der Wasserstoffaufnahme geeignet. Mit Hilfe der volumetrischen Apparatur kann an dicken Zylinderproben nur die diffusionskontrollierte Hydrierung, mit der resistometrischen Apparatur, an dünnen Titanfolien, alleine die phasengrenzreaktionskontrollierte Hydrierung und Dehydrierung zeitlich verfolgt werden.

Volumetrie

Das Sievert'sche Verhalten bei niedrigen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs, wird bestätigt. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Abweichung zu niedrigeren Löslichkeiten auf. Die erhaltenen Löslichkeitsdaten stehen im Einklang mit Werten aus der Literatur. Es werden die Diffusionskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit in der reinen α -Phase und der reinen β -Phase bestimmt.

Das Überschreiten der Phasengrenzen $\alpha/\alpha+\beta$ und $\beta/\beta+\gamma$, im Zustandsdiagramm Ti-H, äußert sich bei volumetrisch ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven jeweils in einer beschleunigten Wasserstoffaufnahme. Die α/β -Phasenumwandlung wird durch steigende Konzentrationen gelösten Sauerstoffs verlangsamt. Oberhalb 500°C bis 550°C verläuft die Hydrierungsreaktion diffusionskontrolliert, darunter phasengrenzreaktionskontrolliert, da eine dichte Oxidschicht stabil aufwachsen kann. Es existiert eine kritische Sauerstoffkonzentration im Metall, bei der die größte Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme erreicht wird.

Resistometrie

Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserstoff läßt sich durch kinetische Ansätze beschreiben, woraus auf die physikalischen Abläufe rückgeschlossen werden kann. Daraus ergibt sich, daß die geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls ist. Dabei wirkt eine vorhandene Oxidschicht dissoziations- und nicht diffusionshemmend.

Die Reaktionshemmung infolge einer Oxidschicht kann durch Sputtern beseitigt werden. Unterhalb 500°C bildet sich eine stabile Oxidschicht (TiO_2 , Rutil) aus, oberhalb 500°C wird das Oxid instabil und dissoziiert. Dadurch kann sich Sauerstoff in der Matrix lösen oder über die Bildung von leicht abdampfendem Oxid von der Oberfläche verschwinden. Dann liegt auch praktisch keine Hemmung der Wasserstoff-Titan-Reaktionen mehr vor.

Das Überschreiten der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H bei der Hydrierung führt zur Ausbildung eines Maximums des spezifischen elektrischen Widerstandes. Aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Lage dieses Maximums kann der Verlauf der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H in guter Näherung ermittelt werden. Bei weiterer Wasserstoffaufnahme wird ein Minimum des spezifischen Widerstands durchlaufen, das weit unterhalb des spezifischen Widerstands des wasserstofffreien Titans liegen kann. Die physikalische Ursache dieses Minimums ist unklar, da bei hohen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs der Zusammenhang Widerstandsänderung-Konzentrationsänderung nicht bekannt ist.

1.	Zusammenfassung der Ergebnisse	
1.	Einleitung	1
1.1	Thermodynamik des Systems Ti-H	3
1.2	Kinetik der Wasserstoffaufnahme	7
1.2.1	Phasengrenzreaktion	9
1.2.2	Diffusion	10
1.3	Aufgabenstellung	10
1.3.1	Ziele volumetrischer Messungen	11
1.3.2	Ziele resistometrischer Messungen	11
2.	Volumetrie	12
2.1	Apparatur	12
2.2	Volumenausgleichskörper	14
2.3	Reaktionsdruck, P_{H_2}	16
3.	Diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme	17
3.1	Probenwerkstoff	17
3.1.1	Probenherstellung	17
3.2	Meßmethode	18
3.3	Ergebnisse	18
3.3.1	Löslichkeitsmessungen, Sievert-Apparatur	18
3.3.2	Löslichkeitsmessungen mit Volumetrie	20
3.3.3	α -Phase, C_H -t-Kurven	22
3.3.4	Diffusionskoeffizient α -Phase, D_α , Meß- und Auswertmethode	23
3.3.5	Diffusionskoeffizient β -Phase, D_β , Meß- und Auswertmethode	25
3.3.6	Temperaturabhängigkeit von D_α und D_β	26
3.3.7	Abhängigkeit des D_β von C_H oder C_O	27
3.3.8	α - β -Umwandlung	28
3.3.9	β - γ -Umwandlung	30

	Seite
3.3.10 Schichtenmodell	33
3.3.11 Einfluß von C_0 auf die α - β -Umwandlung	35
3.3.12 Einfluß von C_0 auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme	37
4. Resistometrie	40
4.1 Möglichkeiten der Apparatur	40
4.2 Apparatives	40
4.2.1 UHV-Teil	42
4.2.2 Unterer Teil	43
4.2.2.1 Gaseinlaßsystem	43
4.2.2.2 Massenspektrometer	44
4.2.3 Oberer Teil	45
4.2.3.1 Probenmanipulator	45
4.2.3.2 Ionenkanone	46
4.2.4 Reaktionsteil	47
4.2.5 Gasreinigungsanlage	47
4.2.6 Thomsonmeßbrücke	49
4.2.7 Datenerfassung	51
4.3 Einflußgrößen auf den spezifischen elektrischen Widerstand ζ	51
5. Phasengrenzreaktionskontrollierte Wasserstoffaufnahme	54
5.1 Probenwerkstoff	54
5.2 Versuchsablauf, Meßmethode	54
5.3 Proportionalität: $\Delta R - \Delta C_H$	55
5.4 Ergebnisse	56
5.4.1 α -Phase	56
5.4.2 Nachweis $\Delta R \sim \Delta C_H$	57
5.4.3 Reproduzierbarkeit	59
5.4.4 Kinetik der Phasengrenzreaktion	60
5.4.5 Rückreaktion	62
5.4.6 Anfangseffekte	64
5.4.7 Diskussion der Rückreaktion; Dissoziation, Ionisierung	64

	Seite
5.4.8 Temperaturabhängigkeit von k_R , A	66
5.4.9 Abhängigkeit V_R -T, V_R -C _H	68
5.4.10 Hydrierung	70
5.4.11 Hinreaktion	70
5.4.12 Einfluß des Sputterns auf die Geschwindigkeit der Hydrierung	77
5.4.13 Einfluß des Sauerstoffs	80
5.4.14 α , $\alpha + \beta$ -Gebiet; Maximum von ΔU	80
5.5 Physikalische Ursache des Maximums von ζ	85
5.6 Vergleich: Widerstandsmaxima Literatur - vorliegende Arbeit	88
5.7 Diskussion des Einflusses der Probengeometrie	89
5.8 Messungen bei Konzentration > 7 At.-% H	92
6. Zusammenfassung	95
7. Ausblick, Verbesserungen	103
8. Anhang	105
9. Liste der verwendeten Symbole	107
10. Literaturverzeichnis	109

1. Einleitung

Mit der Entwicklung und dem Einsatz alternativer Energien hat sich die Verwendung des Wasserstoffs als Energieträger als eine vielversprechende Variante herausgestellt, wobei dessen Anwendung und Handhabung zum geläufigen Begriff "Wasserstofftechnologie" geführt hat (1). Über die technologische Nutzung des Wasserstoffs gibt es weitreichende Literatur, aus der einige wichtige Übersichtsartikel genannt seien (2-12, 42).

Bei der Benutzung von Wasserstoff in allen möglichen Anwendungsbereichen stellt sich jeweils die Frage nach der gefahrlosen Lagerung, dem Transport und der Verfügbarkeit.

Eine spezielle Möglichkeit des gefahrlosen Speicherns stellt die Verwendung von Festkörperspeichern dar, wobei das hohe Wasserstoffabsorptionsvermögen von sogenannten Hydridbildnern ausgenützt wird (3-9).

Zu diesen zählen unter anderen auch die Übergangsmetalle der Gruppe IVa und hierbei insbesondere das Titan und dessen Legierungen (7, 8, 9, 13, 27, 28).

Über den Einfluß gelösten Wasserstoffs auf die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften des Titans gibt es zahlreiche Untersuchungen (2, 12, 14, 15, 24, 35, 40, 74).

Ähnlich umfangreich ist die Zahl an Veröffentlichungen über Löslichkeitsdaten (13, 16-25, 34, 36).

Arbeiten, die sich mit der Reaktionskinetik der Aufnahme von Wasserstoff in Titan beschäftigen, gibt es relativ selten (29-33), und eine ganze Reihe von Fragen bezüglich möglicher Reaktionsmechanismen sind offen.

Dabei ist es von ganz entscheidender wirtschaftlicher Bedeutung, die Speicherkapazität ausnützen zu können. Das setzt eine möglichst schnelle Be- und Entladung des Speichers mit Wasserstoff voraus. Kennt man die Mechanismen

und die Geschwindigkeit, mit der diese Reaktionen ablaufen, so können möglicherweise die Be- und Entladevorgänge optimiert werden. Hierbei gibt es Probleme, mit denen sich die Hydrierungskinetik durch die Bestimmung des die Gesamtreaktion bestimmenden langsamsten Teilvorgangs der Wasserstoffaufnahme beschäftigt, wobei Vorgänge im Werkstoff selbst, sowie Oberflächenprozesse geklärt werden müssen.

Die Nutzung des Werkstoffs Titan als Speichermaterial ist jedoch nur ein Teilaspekt des Interesses an diesem Metall, aus der Sicht, möglichst hohe Wasserstoffaufnahmen zu erzielen.

Andererseits besteht in den meisten anderen technischen Anwendungsfällen von Titanwerkstoffen die Forderung nach einem möglichst geringen Wasserstoffgehalt. Als Richtgröße gelten 150 ppm gelösten Wasserstoffs (35, 90), die nicht überschritten werden dürfen, damit die mechanischen Eigenschaften nicht drastisch durch Hydridausscheidungen und der damit verbundenen Versprödung verschlechtert werden.

Beide Gesichtspunkte beinhalten die Notwendigkeit, die Kenntnisse über die Mechanismen der Wasserstoffaufnahme und der Beweglichkeit des gelösten Gases im Festkörper zu erweitern, um die Voraussage, ob und wie die Absorption von Wasserstoff verhindert oder optimiert werden kann, zu erleichtern.

Zur Erhellung dieses Fragenkomplexes soll diese Arbeit einen Beitrag leisten, indem Untersuchungen zur Thermodynamik (Löslichkeitsmessungen) und zur Kinetik (Diffusion, Phasengrenzreaktion) der Wasserstoffaufnahme durchgeführt werden.

1.1 Thermodynamik des Systems Ti-H

Die ersten Löslichkeitsmessungen von Wasserstoff in Jodid-titan wurden von Sievert (16) durchgeführt. Das Zustandsdiagramm des Systems Ti-H, ebenfalls für Jodidtitan, erstellte Mc. Quillan (Abb. 1 (13)). Im wesentlichen ist dieses Diagramm bis heute gültig, lediglich in einigen erweiterten Druck- und Temperaturbereichen wurde es durch neuere Untersuchungen ergänzt (19, 20).

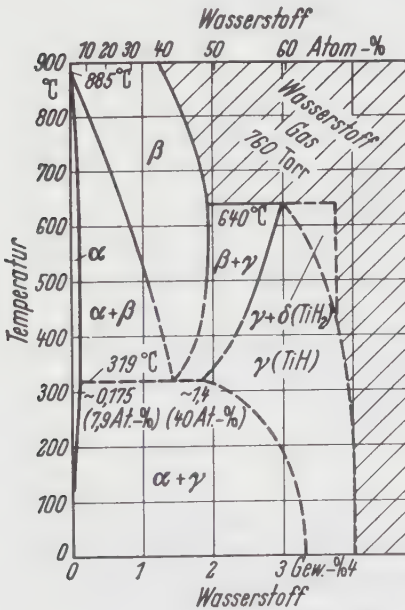


Abb. 1:
System Ti-H

Dem binären Zustandsschaubild ist zu entnehmen, daß die maximale Löslichkeit für Wasserstoff in der homogenen hexagonalen α -Phase 7,9 At-% beträgt. Bei weiterer Wasserstoffaufnahme erfolgt eine Umwandlung in die homogene, kubisch raumzentrierte β -Phase, mit der maximalen Löslichkeit von 48 At-%, wobei zunächst das heterogene Zweiphasengebiet $\alpha + \beta$ durchschritten werden muß.

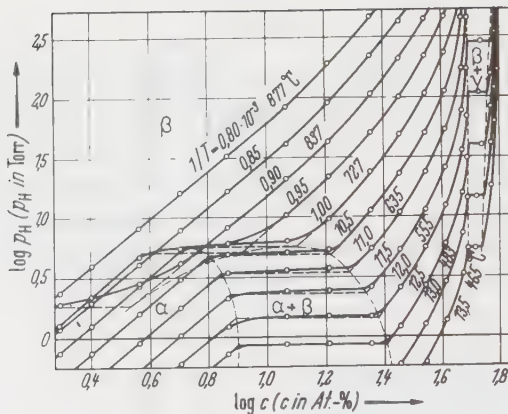


Abb. 2:

System Ti-H (P, C)-Isothermen (13)

$$\alpha \leq 7,9 \text{ At.-% H} = \alpha + \beta = \beta \leq 48 \text{ At.-% H}.$$

Unterhalb 640°C kann noch weiterer Wasserstoff aufgenommen werden und es entsteht die kubisch flächenzentrierte γ -Phase.



Wird das mit Wasserstoff beladene Titan aus den α , $\alpha + \beta$, β , $\beta + \gamma$ -Phasenbereichen abgekühlt, so erfolgt ein eutektoidischer Zerfall in die wasserstoffärmere α -Phase und die Titanhydridphase γ . Diese bewirkt eine Versprödung des α -Mischkristalls durch Ausscheidung von Hydridplatten auf Gleit- und Zwillingssebenen (29), wodurch das Formänderungsvermögen des Werkstoffs stark verringert wird.

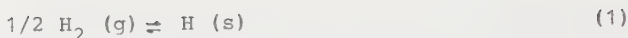
Das wasserstofffreie Jodittitan erfährt bei 882°C eine allotrope Umwandlung vom α - zum β -Titan. Die Umwandlungstemperatur ist stark von Verunreinigungen im Metall abhängig, so daß im Vergleich zu Jodittitan für technisch reine Titane, bis zu 20°C höhere oder tiefere Tempera-

turen ermittelt werden (22). Besonders der Gehalt an gelöstem Sauerstoff vermag die α - β -Umwandlungstemperatur stark zu beeinflussen. Mit steigender Sauerstoffkonzentration erfolgt die α - β -Umwandlung auch bei höheren Temperaturen. Die gesamte Schwankungsbreite liegt von 860 bis 970°C (22,38,39). In neueren Arbeiten wird das Zustandsdiagramm zu höheren Wasserstoffdrücken bis zu 100 bar hin erweitert, wobei ein δ -Hydrid der Zusammensetzung $TiH_{2,4-x}$ gefunden wird (19) (γ -Ti = TiH_{2-x}). Experimentell abgesichert ist das Zustandsdiagramm bei Versuchstemperaturen oberhalb 350°C, unterhalb dieser Temperatur wird durchweg extrapoliert.

Der Einbau von Wasserstoff in die Titanmatrix erfolgt, solange keine Hydridausscheidung auftritt, auf Zwischengitterplätzen, wobei Tetraederplätze bevorzugt werden (45,46). Mit der Aufnahme von Wasserstoff geht eine reversible Aufweitung des Titangitters einher (14,22,41,43,44, 59), was zu Untersuchungen mit der dilatometrischen Meßmethode ausgenützt wird (14). Die h.d.p.- α -Phase stellt pro Titanatom 1 Oktaederlücke sowie 2 Tetraederlücken, die k.r.z.- β -Phase 6 Tetraederlücken für den Einbau von Wasserstoffatomen zur Verfügung (26,47). Die Annahme der atomaren Lösung im Titangitter wird mehrfach bestätigt (35,40).

Die Konfiguration der 3. Schale des Titans ($3s^2 \ 3p^6 \ 3d^2$) zeigt, daß die d-Schale, die maximal 10 Elektronen aufnehmen vermag, nicht voll besetzt ist. Die Wasserstoffatome können unter Abgabe ihres Elektrons zur Auffüllung der d-Schale beitragen und somit selbst metallisch gebunden werden (14, 29).

Die Wasserstoffaufnahme im Titan ist ein reversibler, exothermer Prozeß. Die Lösungsreaktion in einer homogenen Phase läßt sich dann wie folgt beschreiben:



Wenn das Lösungsgleichgewicht eingestellt ist, müssen die chemischen Potentiale des Gases und des gelösten Wasserstoffs gleich sein

$$1/2 \mu_{\text{H}_2} (\text{g}) = \mu_{\text{H}} (\text{s}) \quad (2)$$

Bei idealem Verhalten des Wasserstoffs im gasförmigen Zustand läßt sich die Wasserstoffaktivität durch den Druck angeben. Damit kann das chemische Potential des Gases geschrieben werden:

$$\mu_{\text{H}_2} (\text{g}) = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} (\text{g}) + RT \ln P_{\text{H}_2} \quad (3)$$

Für die gelösten Wasserstoffatome in idealer verdünnter Lösung ist das chemische Potential

$$\mu_{\text{H}} (\text{s}) = \mu_{\text{H}}^{\circ} (\text{s}) + RT \ln C_{\text{H}} \quad (4)$$

Werden die Ausdrücke (3), (4) in (1) eingesetzt, so erhält man das Sievert'sche Gesetz

$$K (T) \cdot C_{\text{H}} (\text{s}) = \sqrt{P_{\text{H}_2} (\text{g})} \quad (5)$$

d.h. die Wasserstofflöslichkeit ist direkt proportional der Wurzel des Wasserstoffpartialdruckes.

Die Sievert'sche Konstante (6) bestimmt die Temperaturabhängigkeit und die absolute Größe der Löslichkeit.

$$K (T) = \exp (\mu_{\text{H}}^{\circ} (\text{s}) - 1/2 \mu_{\text{H}_2}^{\circ} (\text{g})) / RT \quad (6)$$

Die Wasserstoffaufnahme im Titan ist ein exothermer Vorgang, was bedeutet, daß eine Zunahme der Löslichkeit bei abnehmender Temperatur (29) erfolgt. Das Sievert'sche Quadratwurzelgesetz gilt nur bei idealem Verhalten des gelösten Wasserstoffs, also nur bei geringen Konzentra-

tionen C_H und nur im Existenzbereich einer homogenen Phase.

1.2 Kinetik der Wasserstoffaufnahme

Die Reaktion der reversiblen Aufnahme und Abgabe von zweiatomigen Gasen in Metallen läuft grundsätzlich nach Mechanismen wie in Bild 3 gezeigt ab und wird mehrfach beschrieben (29,33,48,49).

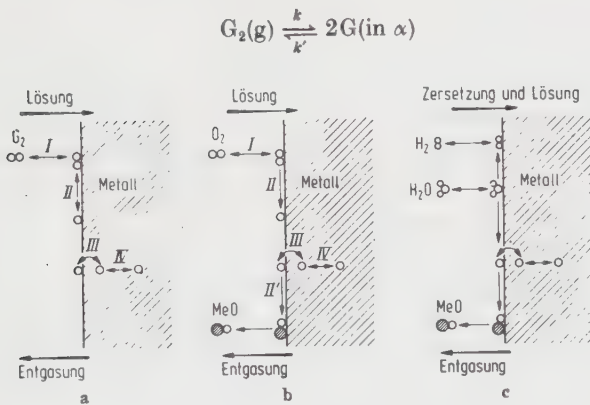


Abb. 3:

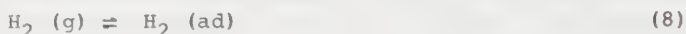
Wechselwirkungsmöglichkeiten von zweiatomigen Gasen (a) O_2 (b) oder H_2O (c) mit einer deckschichtenfreien Metalloberfläche (48)

Dabei wird, was auch experimentell bewiesen wird, die atomare Lösung des Gases in der Matrix vorausgesetzt (35,40,49). Für den Fall der Lösung von Wasserstoff in Titan sind dann die folgenden Teilschritte möglich, von denen jeder geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein kann.

1. Transport der Wasserstoffmoleküle durch die Gasphase zur Phasengrenze Gas/Metall

1. a) Transport durch adhärrierende Gasgrenzschicht
(im Falle des Durchströmungsverfahrens) (33)

2. Adsorption und Desorption an der Oberfläche

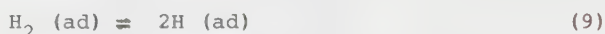


2. a) Physisorption

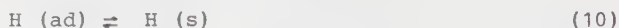
2. b) Chemisorption

3. Oberflächendiffusion (33)

4. Dissoziation der Moleküle in Atome und Rekombination



5. Durchtritt der Atome durch die Oberfläche



6. Diffusion der gelösten Atome im Gitter

Die einzelnen Teilvorgänge können in drei örtlich unterscheidbare Reaktionsabläufe unterteilt werden.

1. Transport der Wasserstoffmoleküle in der Gasphase (1., 1. a))

2. Phasengrenzreaktionen (2. - 5.)

3. Diffusionsvorgänge in der Matrix (6.)

Die bisher gezeigten möglichen Vorgänge beschränken sich auf die Wechselwirkung $\text{H}_2 \text{ (g)} - \text{Ti (Oberfläche)}$, was einen an sich idealen Fall darstellt. Im Realfall wird immer mit, wenn auch geringen, Verunreinigungen der Gasphase mit O_2 und H_2O zu rechnen sein. Insofern erscheint es ange-

bracht, die von Fromm (48) beschriebenen Reaktionsmechanismen H_2O -Metall, O_2 -Metall auf das vorliegende System zu übertragen (Abb. 3).

Da diese Reaktionen gleichzeitig mit der Aufnahme von H_2 in Titan stattfinden, ergeben sich sehr komplizierte und schwer interpretierbare Möglichkeiten der Wechselwirkungen der verschiedenen Gasmoleküle untereinander und mit der Metalloberfläche. Auf diese Schwierigkeiten sei hier zunächst nur hingewiesen.

Speziell die Möglichkeit der Zersetzung von H_2O , der Eindiffusion von Sauerstoff ins Probeninnere und der Oxidabdampfung, spielen in der vorliegenden Arbeit zur Deutung der erhaltenen Meßergebnisse eine wichtige Rolle (39,48,51,52,53,58).

Die Teilreaktionen und das Geschwindigkeitsgesetz für den Fall, daß die jeweils betrachtete Teilreaktion allein geschwindigkeitsbestimmend ist, wurden an anderer Stelle (29,49) diskutiert und sollen im weiteren in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt werden.

Wenn experimentell dafür gesorgt wird, daß der Antransport von Wasserstoffmolekülen in der Gasphase genügend schnell ist, beispielsweise durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten (20 ml/s), dann ist es möglich, die Phasengrenzreaktion von der Diffusion durch Wahl geeigneter Probengeometrien getrennt zu untersuchen (49,50).

1.2.1 Phasengrenzreaktion

Soll die Phasengrenzreaktion der langsamste und damit meßbare Teilschritt sein, so werden möglichst dünne Titanfolien verwendet. Wegen der kurzen Diffusionswege ist dann die Diffusion der Wasserstoffatome so schnell, daß sich über den Probenquerschnitt kein Konzentrationsge-

fälle aufbaut und so in der Matrix stets ein Diffusionsgleichgewicht eingestellt ist. Dann stimmt die Geschwindigkeit der Änderung der Volumenkonzentration mit der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion überein.

1.2.2 Diffusion

Für den diffusionskontrollierten Vorgang wählt man möglichst dicke Proben, in denen sich ein Konzentrationsgefälle über den Probenquerschnitt aufbauen kann, da per Diffusion die Reaktionsprodukte der im Gleichgewicht befindlichen Phasengrenzreaktion nicht schnell genug abtransportiert werden können. Das entstandene Konzentrationsgefälle gelösten Wasserstoffs dient dann als Triebkraft für die Diffusion, die durch die Fick'schen Gesetze beschrieben werden kann.

1.3 Aufgabenstellung

Es soll die Kinetik der Wasserstoffabsorption im Titan untersucht werden, die entweder durch Reaktionen an der Probenoberfläche oder durch die Diffusion gelösten Wasserstoffs in der Probe kontrolliert wird.

Zwischen phasengrenzkontrollierten oder diffusionskontrollierten Vorgängen kann, wie zuvor diskutiert, durch die Wahl geeigneter Probengeometrien unterschieden werden (49,50). Deren Verwendung erfordert jedoch die Benützung zweier verschiedener Meßmethoden.

So kann an dünnen Titanfolien (25-70 μm) die oberflächenreaktionskontrollierte Wasserstoffabsorption resistometrisch verfolgt, die Diffusion in Zylinderproben ($\varnothing$ 4-6 mm) volumetrisch gemessen werden.

1.3.1 Ziele volumetrischer Messungen

Erstmals wird die volumetrische Meßmethode (54) mit einer, speziell für das System Ti-H modifizierten Apparatur, angewandt. Damit ist es möglich, nahezu den gesamten Konzentrationsbereich des Zustandsdiagramms, auch bei niedrigen Drücken, zu erfassen. So sollen Löslichkeitsdaten und Konzentrations-Zeit-Kurven im Druckbereich $P_{H_2} = 1-100$ Torr und bei Temperaturen zwischen 400 und 900°C ermittelt werden. Die Geschwindigkeit der diffusionskontrollierten Wasserstoffaufnahme soll gemessen und der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in der reinen α - und β -Phase bestimmt werden.

Ergänzend dazu sollen Versuche in den heterogenen Zweiphasengebieten $\alpha + \beta$ und $\beta + \gamma$ durchgeführt und der Einfluß von gelöstem Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme untersucht werden.

1.3.2 Ziele resistometrischer Messungen

Im phasengrenzreaktionskontrollierten Fall soll der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Wasserstoffaufnahme in der reinen α -Phase des Systems Ti-H ermittelt und durch eine mathematische Formulierung der Geschwindigkeitsgleichung beschrieben werden. Aus den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit ist es dann möglich, die Aktivierungsenergie des bestimmenden Teilschritts zu errechnen.

Der Einfluß von Oberflächenschichten (Oxidschichten) auf die Kinetik soll durch Vergleich von ungesputterten und gesputterten Proben gezeigt werden.

Weiterhin sollen Messungen über die reine α -Phase hinaus durchgeführt und die Verwendbarkeit der resistometrischen Meßmethode bei höheren Konzentrationen gelösten Wasserstoffs diskutiert werden.

2. Volumetrie

2.1 Apparatur

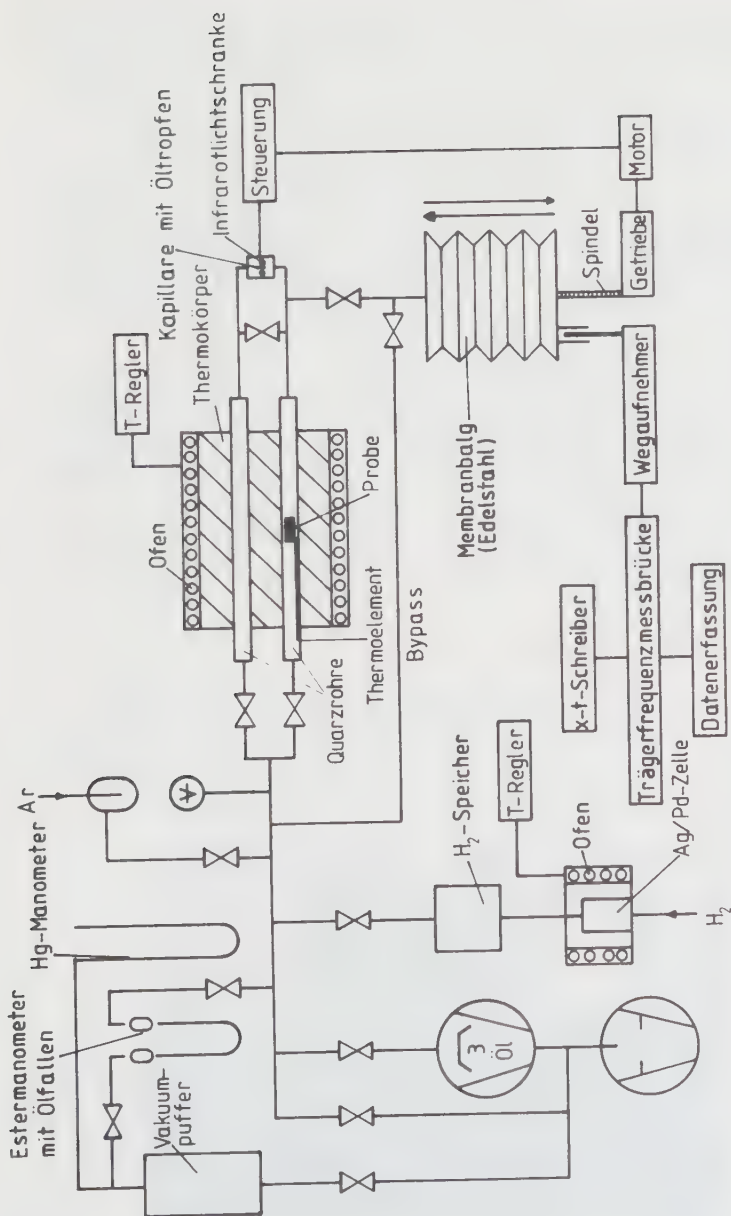
In Abbildung 4 ist die volumetrische Hochvakuumapparatur zu sehen, in Abbildung 5 wird sie in einer Prinzipskizze dargestellt.



Abb. 4:

Volumetrische Apparatur

Mit Hilfe einer dreistufigen Öldiffusionspumpe wird in der nichtausheizbaren HV-Apparatur ein Restdruck von $\approx 10^{-6}$ Torr erreicht, gemessen mit einer Glühkathodenmeßröhre IMR-112 (Fa. Balzers). Zwei geometrisch nahezu identische Quarzrohre befinden sich in einem Thermokörper von hoher Wärmekapazität zur Ausschaltung von Temperaturschwankungen innerhalb des geregelten Widerstandsofens. Die Temperatur wird mit einem NiCr-Ni-Thermoelement direkt neben der Probe gemessen. Innerhalb des einen Quarzrohres (Reaktionsrohr) befindet sich, auf einem Al_2O_3 -Schiffchen liegend, die Titanprobe, das andere Quarzrohr bleibt leer. Bei geschlossenen Ventilen sind die beiden Volumina durch einen Flüssigkeitstropfen niedrigen Dampfdruckes (Phthalsäuredibutylester) inner-



Volumetrische Apparatur

halb der Kapillare voneinander getrennt. Mit der Auslenkung des Estertropfens können äußerst geringe Druckdifferenzen zwischen den beiden Rohren gemessen werden, die dann auftreten, wenn innerhalb des Reaktionsrohres eine Hydrierung abläuft. In diesem Fall wird der Tropfen in Richtung des verbrauchten Volumens verschoben. Eine Infrarotlichtschranke registriert diese Bewegung. Die der Lichtschranke nachgeschaltete Regelung schaltet einen Elektromotor ein, der einen Membranbalg mittels Spindeltrieb bewegen kann, solange, bis durch dessen Kompression das von der Probe verbrauchte Gasvolumen kompensiert ist. Der Estertropfen bewegt sich durch den entstandenen Druckausgleich wieder in die Ausgangsstellung zurück. Mit einem Wegaufnehmer wird die beim Zusammendrücken des Balgs erfolgte Längenänderung registriert und die der Volumenänderung proportionale elektrische Spannung als Meßsignal mit einem Schreiber aufgezeichnet oder digital auf Band gespeichert.

2.2 Volumenausgleichskörper

Kernstück der Apparatur ist der Edelstahlmembranbalg (Typ wm 177 130 177x257 mm Ø; Fa. Witzemann), Abbildung 6, der in UHV-Bauweise erstellt wurde und ein aktives, kompensierbares Volumen von 3500 cm^3 ermöglicht.



Abb. 6 :

Edelstahlmembranbalg

Dieses verfügbare Volumen erlaubt erstmals volumetrische Messungen in der reinen α -Phase des Systems Ti-H durchzuführen, weil hierzu Reaktionsdrücke ≤ 4 Torr vorgegeben werden müssen, was bei erreichbaren Sättigungskonzentrationen von etwa 0,05 Mol H/Mol Ti und Probengewichten von 0,5 g eine Volumenverkleinerung von $\approx 3000 \text{ cm}^3$ erfordert. Darüber hinaus benötigt man aufgrund der schnellen Wasserstoffaufnahme, speziell bei Versuchsbeginn, ein großes Kompensationsvermögen innerhalb kürzester Zeit, was durch einen großen Balgquerschnitt erreicht wird.

Vor den Versuchen mußte der Balg geeicht werden. Dazu wurde die Verkleinerung des Volumens in Abhängigkeit vom Hubweg durch Auslitern ermittelt. In Abbildung 7 ist das

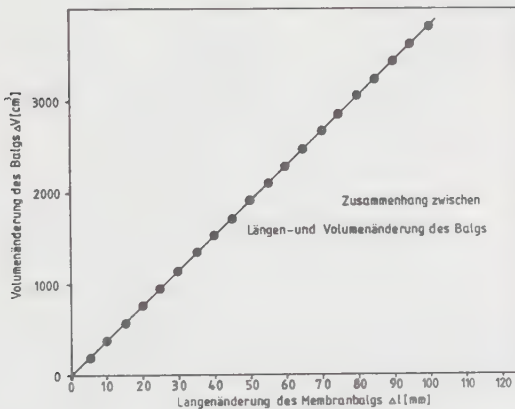


Abb. 7:

Eichkurve; Ausgleichvolumen (Membranbalg)

Ergebnis der Eichung zu sehen. Die Volumenänderung verläuft absolut linear mit dem Hub des Balgs. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Änderung von $38 \text{ cm}^3/\text{mm}$ Hub.

2.3 Reaktionsdruck P_{H_2}

Der verwendete Reaktionswasserstoff wird in der Qualität 99,996% den Stahlflaschen entnommen und in einer Wasserstoffpermeationszelle aus einer AgPd-Legierung bzw. ausschließlich mit Oxisorb (Fa. Messer Griesheim) nachgereinigt, was zu gleichen Versuchsergebnissen führt. Der erhaltene hochreine Wasserstoff wird über ein Nadelventil in die evakuierte Apparatur eingelassen und der eingestellte Reaktionsdruck mit einer gekoppelten Phthalsäuredibutylester-Quecksilber-Manometeranlage im Bereich von 1-760 Torr mit 0,2 Torr Genauigkeit gemessen. Bei Stillstand der Apparatur oder bei Probenwechsel wird mit Argon geflutet. Ein Bypass großen Querschnitts ermöglicht das separate, schnelle Evakuieren oder Fluten des Membranbalgs.

3. Diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme

3.1 Probenwerkstoff

Als zu untersuchender Werkstoff wird technisch reinstes Titan der Firma Krupp der Qualitäten RT12 S, RT 15, RT 18 und RT 20 verwendet. Bild 8 zeigt die werkseitig garantierten Mengenangaben an Fremdelementen in Gewichtsprozent, wobei sich die einzelnen Chargen vornehmlich in ihren Sauerstoffgehalten unterscheiden.

<u>Probenmaterial: Tikrutan</u>						
Qualität	Werkstoff-Nr. DIN	Fe	O	N	C	H
RT 12 S	3.7025	0,05	<u>0,05</u>	0,01	0,01	0,002
RT 15	3.7035	0,08	<u>0,12</u>	0,01	0,01	0,002
RT 18	3.7055	0,10	<u>0,20</u>	0,01	0,01	0,002
RT 20	3.7065	0,12	<u>0,30</u>	0,01	0,01	0,002
Konzentrationen in Gew.-%						

Abb. 8:

Werkstoff, Werksanalyse

3.1.1 Probenherstellung, -vorbehandlung

Aus diesen Materialien werden Zylinderproben mit Durchmesser von 4-6 mm und Längen von 10-20 mm in einer Drehbank herausgedreht.

Die in der Literatur (24) beschriebene Unempfindlichkeit des Diffusionskoeffizienten auf Einflüsse des Mikrogefüges konnte in den eigenen Versuchen nach der Verwendung von Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung bestätigt werden. So ergaben Versuche an Proben mit vorangegangener Rekristallisationsglühung (24 h, 850°C, Vakuum) und ohne diese Wärmebehandlung praktisch identische Ergebnisse. Vor Versuchsbeginn werden die Proben mit SiC-Papier der

Körnung 1200 geschliffen, mit Aceton gespült und dann möglichst schnell in den mit Argon gefluteten Rezipienten eingebaut. Nach Evakuieren (30 min, 10^{-6} Torr, R.T.) wird die Probe auf Reaktionstemperatur gebracht und dabei 1 h im Vakuum belassen, bevor der eigentliche Versuch beginnt.

3.2 Meßmethode

Zur Bestimmung der von Titanproben absorbierten Menge an Wasserstoff wird eine Sievert'sche (Abb. 9) und eine volumetrische Apparatur verwendet. Mit der Sievert'schen Apparatur können nur Sättigungskonzentrationen bestimmt werden.

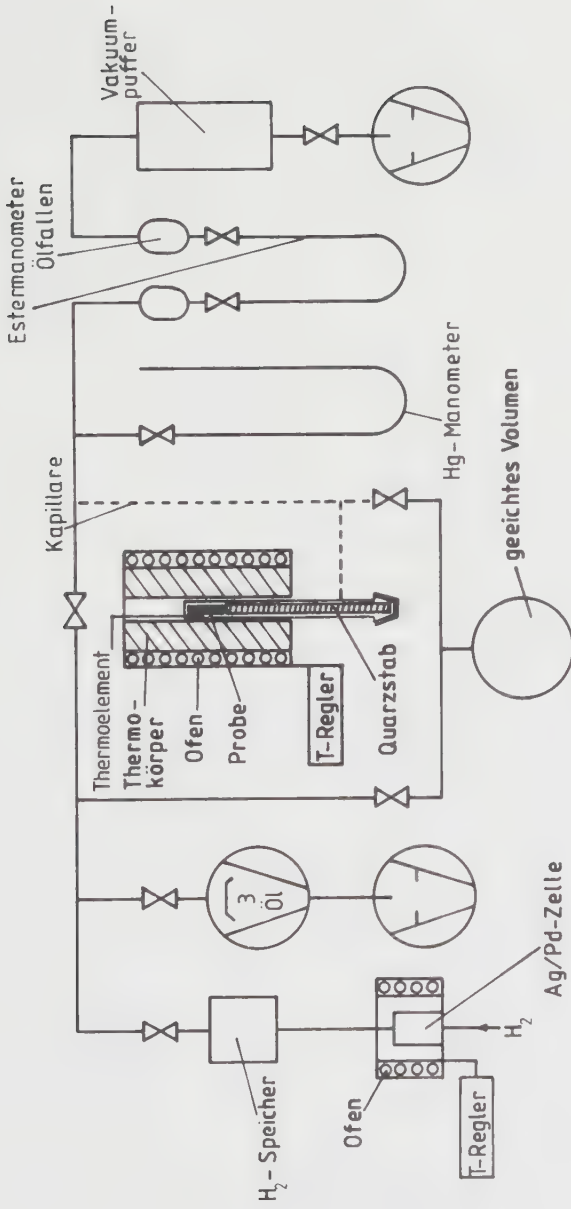
Die gasvolumetrische Meßweise hat dagegen den Vorteil, daß die Aufnahme von Wasserstoff zeitlich verfolgt und direkt die zu jedem Zeitpunkt in der Probe vorliegende integrale Wasserstoffkonzentration angegeben werden kann. Die verwendete Apparatur (beschrieben in (2.1)) gewährleistet über den gesamten Versuchszeitraum eine quasiisobare Versuchsführung, wobei die durch Aufnahme von Wasserstoff in der Titanprobe verursachte Druckabnahme in der Gasphase durch Verkleinerung des Rezipientenvolumens kompensiert wird. Bei Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes $pV = n \cdot RT$ und mit $p_{H_2} = \text{const}$, $T = \text{const}$ kann durch Messung der Volumenverkleinerung ΔV die Molzahländerung Δn , also die Menge verbrauchten Wasserstoffs, bestimmt werden.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Löslichkeitsmessungen mit Sievert -Apparatur

Um erste Informationen über das Wasserstoffabsorptionsvermögen des betrachteten Titans zu erhalten, werden

Abb. 9



Apparatur nach Sievert

zunächst Löslichkeitsmessungen mit der Sievert-Apparatur durchgeführt. Diese Meßmethode wird routinemäßig benützt und schließt daher meßtechnische Fehler weitgehend aus. Die erhaltenen Sättigungskonzentrationen C_H^S (55) wurden dann mit den mit der volumetrischen Apparatur bei gleichen Versuchsparametern erhaltenen C_H^S verglichen. Da mit beiden Methoden gleiche Werte gemessen werden, kann man sicher sein, daß die neuerstellte Volumetrie richtig arbeitet.

Anmerkung: Hier und im weiteren werden die verwendeten Drücke P_{H_2} in Torr angegeben, um Vergleiche mit früheren Arbeiten zu erleichtern. Das gleiche gilt für Konzentrationsangaben C_H in Mol H/Mol Ti bei niedrigen Konzentrationen, bei hohen Konzentrationen erfolgt die Angabe in At-%-H.

3.3.2 Löslichkeitsmessungen mit volumetrischer Apparatur

Es werden Versuche im Druckbereich 1-100 Torr und bei Temperaturen von 400 bis 900°C durchgeführt. Trägt man die erhaltenen Sättigungskonzentrationen C_H^S gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Quadratwurzel des Wasserstoffdrucks auf, (Sievertauftragung) so ergeben sich die in Abbildung 10 und Abbildung 11 dargestellten isothermen Löslichkeitskurven.

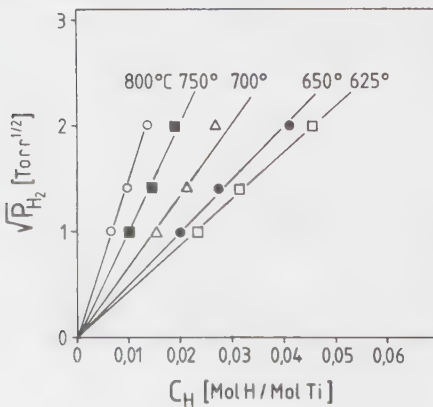


Abb. 10:
Sievertauftragung
 α -Phase

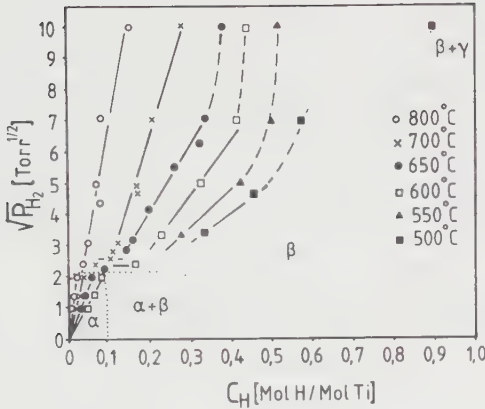


Abb. 11:

Sievertauftragung
hohe Konzentrationen
 C_H

Bei geringen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs, $C_H < 0,05$ Mol H/Mol Ti, Abbildung 10, besteht sehr gute Proportionalität zwischen $\sqrt{P_{H_2}}$ und C_H . Hier liegt die reine α -Phase des Systems Ti-H vor. Daran schließt sich das heterogene Zweiphasengebiet der α - β -Phasenumwandlung an, das durch zunehmende Wasserstoffkonzentrationen bei konstantem P_{H_2} gekennzeichnet ist (Abbildung 11). In der bei noch höheren C_H sich anschließenden homogenen β -Phase gilt zunächst wieder der Sievert'sche Zusammenhang. Werden jedoch Konzentrationen von 0,35 Mol H/Mol Ti überschritten, so treten Abweichungen davon auf, die eine erschwerte Wasserstofflöslichkeit andeuten (21,56,57). Die gemessenen Löslichkeiten liegen im gesamten Temperatur- und Druckbereich um ca. 10% niedriger als bei vergleichbaren Untersuchungen (13), die allerdings nicht an technisch reinem Titan, sondern an Jodidtitän durchgeführt wurden. Der höhere Anteil an Verunreinigungen könnte die etwas niedrigere Löslichkeit erklären (17).

3.3.3 Konzentrations-Zeit-Kurven, α -Phase

Messungen bei Drücken < 4 Torr

Um Messungen in der homogenen α -Phase durchführen zu können, müssen Wasserstoffpartialdrücke < 4 Torr vorgegeben werden (13). Abbildung 12 zeigt Konzentrations-Zeit-Verläufe bei $P_{H_2} = 2$ Torr und Temperaturen von 550 bis 800°C.

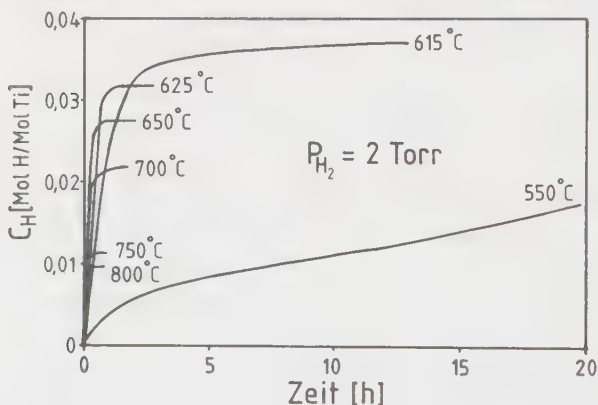


Abb. 12:

C_H -t-Kurven, α -Phase

Bei hohen Temperaturen stellt sich das Sättigungsgleichgewicht, gekennzeichnet durch das Erreichen eines konstanten Wertes, sehr schnell ein, wobei dies mit steigenden Temperaturen jeweils eher geschieht. Dies gilt bei Temperaturen größer 600°C. Unterhalb 600°C wird die Einstellung des Gleichgewichts stark verzögert. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf für 550°C zeigt nach 20 h noch kein Erreichen der Sättigungskonzentration. Diese temperaturabhängige Änderung des Probenverhaltens wird auch bei der Hydrierung von Tantal bei Temperaturen ebenfalls kleiner 600°C beobachtet (60). Auf mögliche Ursachen dieser Reaktionshemmung wird bei der Darstellung der oberflächenreaktionskontrollierten Wasserstoffaufnahme näher eingegangen (5.4.13). Offensichtlich aber wird die Geschwindigkeit der Wasser-

stoffabsorption unterhalb 600°C nicht mehr von der Volumendiffusion, sondern von Phasengrenzreaktionen kontrolliert (81). Die Rechnung für eine diffusionskontrollierte Reaktion liefert zudem wesentlich höhere Werte als die gemessenen (35,91). Auch die thermische Zersetzung von TiH_2 ist bei $T < 550^\circ\text{C}$ wesentlich langsamer als dies aufgrund von Diffusionsdaten zu erwarten ist (31).

Die aus thermodynamischen Überlegungen erwartete Zunahme der Wasserstofflöslichkeit mit abnehmender Versuchstemperatur ($p_{\text{H}_2} = \text{const.}$) wird bestätigt (wie schon in den Abbildungen 10 und 11). Dies gilt auch für Messungen unterhalb 600°C, was gezeigt wird, wenn die Hydrierung nicht, wie in Abbildung 12 aufgetragen, nach 20 h abgebrochen, sondern bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration abgewartet wird.

3.3.4 Diffusionskoeffizient α -Phase, Meß- und Auswertungsmethode

Aus den Konzentrations-Zeit-Kurven können bei Temperaturen $> 550^\circ\text{C}$, außer den Sättigungskonzentrationen auch die Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in den homogenen Einphasengebieten bestimmt werden, weil die Lösung der Differentialgleichung des 2. Fick'schen Gesetzes für einen Vollzylinder folgende Zusammenhänge ergibt (48,61,62,63),:

$$\frac{c(t) - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\xi_n^2} \exp \left(- \xi_n^2 \frac{Dt}{r_0^2} \right) \quad (11)$$

Diese Lösung setzt voraus, daß die Stirnflächen undurchlässig und D konzentrationsunabhängig angenommen werden.

c_0 = Anfangs-, $c(t)$ = mittlere Konzentration zur Zeit t , c_s = Sättigungskonzentration, r_0 = Probenradius, t = Zeit, D = Diffusionskoeffizient.

Hierbei sind die ξ_n die Wurzeln der Gleichung $J_0(x) = 0$, wo $J_0(x)$ die Besselfunktion nullter Ordnung ist (Nullstellen).

Nach hinreichend langer Zeit t ergibt sich die Näherungslösung

$$\frac{c(t)-c_0}{c_s-c_0} \approx 1 - \frac{4}{(2,405)^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ mit } \tau = \frac{r_0^2}{(2,405)^2 \cdot D} \quad (12)$$

Den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in der α -Phase des Titans, D_α , kann man dann folgendermaßen bestimmen: Neue, noch nicht hydrierte Titanproben werden bei Reaktionstemperatur abrupt mit dem gewünschten Wasserstoffdruck (≤ 4 Torr) beaufschlagt und bei isobarer Versuchsführung die resultierende Konzentrations-Zeit-Kurve registriert, vgl. Abbildung 12, bzw. ausgezogene Kurve in Abbildung 13. Den Diffusionskoeffizienten erhält man dann, indem die nach Gleichung (11) berechnete Konzentrations-Zeit-Funktion durch Variation des Diffusionskoeffizienten nach der Gauß'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentell erhaltene Kurve angenähert wird (gestrichelte Kurve in Abbildung 13).

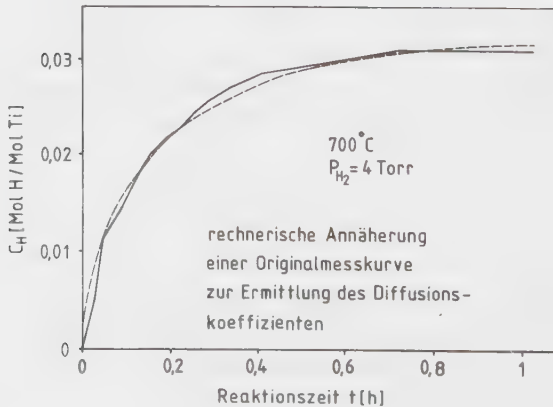


Abb. 13:

Ermittlung des Diffusionskoeffizienten

Nach Abschätzungen verschiedener Autoren (24,29,49) muß eine Zylinderprobe einen Durchmesser von ≥ 3 mm haben, damit die Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Um sicherzugehen, daß auch tatsächlich eine diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme vorliegt, wurden außer Versuchen mit Proben von 4 mm Durchmesser einige Meßreihen mit Proben von 5 und 6 mm Durchmesser durchgeführt, was gleiche Diffusionskoeffizienten ergibt.

3.3.5 Diffusionskoeffizient in der β -Phase, D_β Meß- und Auswertungsmethode

Für die Bestimmung von D_β ist eine Vorhydrierung unter niedrigem Wasserstoffdruck notwendig, der aber ausreichend sein muß, um, ausgehend von der wasserstofffreien α -Titanprobe, die α - β -Umwandlung zu vollziehen und dann die β -Phase homogen einzustellen.

Danach wird der Wasserstoffdruck mehrmals erhöht, die jeweils resultierende Konzentrations-Zeit-Kurve gemessen und daraus nach der gleichen Methode wie für die α -Phase beschrieben, der Diffusionskoeffizient D_β bestimmt (Abbildung 14).

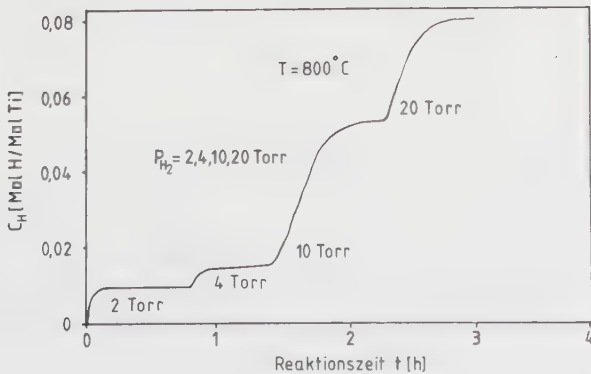


Abb. 14:

Druckerhöhung in β -Phase

Weil nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden kann, ab welcher Druckstufe die reine homogene β -Phase vorliegt, wird der jeweils größte ermittelte Diffusionskoeffizient der reinen β -Phase zugeordnet. Da aus der Literatur (28, 27, 24) übereinstimmend bekannt ist, daß der Diffusionskoeffizient der reinen β -Phase, erhalten mit anderen Meßmethoden, um rund eine Zehnerpotenz größer ist als der der reinen α -Phase, und da beim Anwenden der beschriebenen Auswertungsmethode diese Ergebnisse bestätigt werden, erscheint dieses Verfahren legitim.

3.3.6 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_α und D_β

D_α und D_β wurden bei Temperaturen von 650 bis 800°C bestimmt. Die sich ergebenden Temperaturabhängigkeiten in den jeweiligen reinen Phasen werden in Abbildung 15 dargestellt. Mit den aus der Arrheniusauftragung gewonnenen Aktivierungsenergien der Diffusion für die α -Phase, $E_\alpha = 41,5$ kJ und $E_\beta = 30,5$ kJ für die β -Phase läßt sich folgende Gleichung schreiben:

$$D_\alpha = 2,5 \cdot \exp \left(-41500 \pm (1500) \left[\text{J Mol}^{-1} \right] / RT \right) \left[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \right] \quad (13)$$

$$D_\beta = 0,12 \cdot \exp \left(-30500 \pm (1200) \left[\text{J Mol}^{-1} \right] / RT \right) \left[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \right] \quad (14)$$

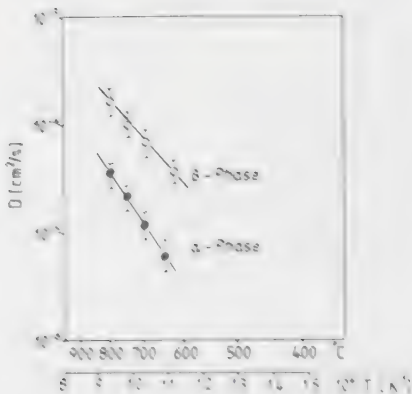


Abb. 15:

Temperaturabhängigkeit von D_α und D_β , Arrheniusauftragung β

Es wird somit der schon ältere Befund deutlich niedrigerer Aktivierungsenergie für die Diffusion von Wasserstoff in der α -Phase gegenüber der β -Phase bestätigt (29).

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen damit eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten (27,28,29), Abbildung 16.

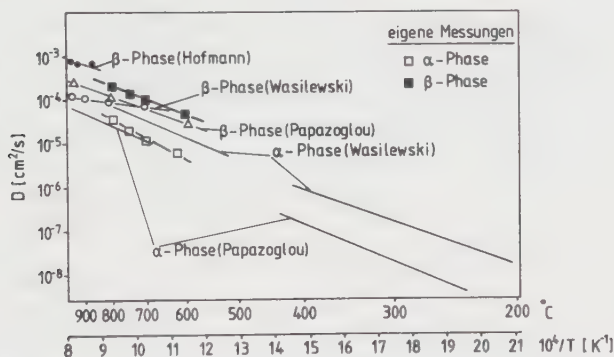


Abb. 16:

Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten D_{α} und D_{β} mit Ergebnissen anderer Autoren (27,28,29)

3.3.7 Abhängigkeit des D_{β} von C_{H} oder C_{O}

Bei der Ermittlung von D_{β} wird beobachtet, daß mit steigender Anzahl hintereinander erfolgter Hydrierungen durch Wasserstoffdruckerhöhung wie in Abbildung 14 gezeigt, die Diffusionskoeffizienten D_{β} abnehmen. Die Ursache hierfür kann entweder eine Konzentrationsabhängigkeit von C_{H} (29) oder der Einfluß des Sauerstoffs auf die Absorptionskinetik sein, wie das vor allem Birnbaum (64) postuliert. Mit zunehmender Konzentration gelösten Wasserstoffs und somit kleiner werdender Anzahl freier Zwischengitterplätze, sollte D_{β} , durch die gegenseitige Behinderung der H-Atome untereinander, kleiner werden. Offensichtlich spielt dann

aber im Bereich großer Wasserstoffkonzentrationen der mögliche Effekt einer Beschleunigung der Wasserstoffabsorption durch eine Gitteraufweitung keine Rolle mehr (59).

Da in allen Fällen im technischen Titan geringe Mengen an Sauerstoff (0,05 bis 0,5 Gew.%) in der Matrix gelöst sind, wäre prinzipiell die Möglichkeit der O-Atome als traps (Haftstellen) (64,83) für Wasserstoff zu wirken, gegeben, wodurch eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffaufnahme erklärbar wäre (82). Da im vorliegenden Fall jedoch bei Temperaturen größer 400°C gearbeitet wird und die Zahl und die Wirkung von traps erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen entscheidend zunimmt, sollte diese Möglichkeit der Erklärung ausscheiden (45,51).

Messungen bei Drücken > 4 Torr

Es wurden Wasserstoffpartialdrücke von 10, 25, 50 und 100 Torr vorgegeben. Das führt dazu, daß gemäß dem Zustandsdiagramm bei allen betrachteten Temperaturen die α - β -Umwandlung erfolgen kann. Abhängig von der Reaktionstemperatur kann ab $P_{H_2} = 25$ Torr noch zusätzlich die kubisch flächenzentrierte γ -Phase gebildet werden.

3.3.8 α - β -Umwandlung

Der Verlauf der erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurven für $P_{H_2} = 10$ Torr bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 17) zeigt wieder die Systematik, wie sie schon für die reine α -Phase gefunden wird (Abbildung 12). Im Unterschied dazu tritt jedoch eine deutliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme ab einer bestimmten Menge verbrauchten Wasserstoffs auf, was bei den Kurven für 625°C und 615°C deutlich zu erkennen ist. Bei höheren Temperaturen wird dieser Effekt "überfahren", da die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme schon von Versuchsbeginn an sehr hoch ist. Bei tieferen Temperaturen (Beispiel 500°C in Abbildung 18) tritt dieser Effekt zeitlich verzögert, dafür wesentlich deutlicher auf.

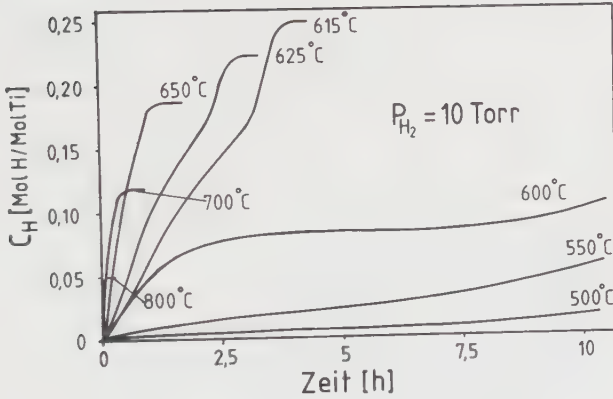


Abb. 17:

C_H -t-Kurven α , $\alpha + \beta$ -Phase

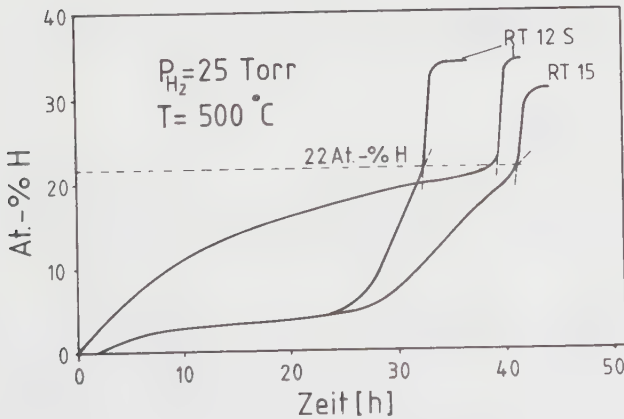


Abb. 18:

Reaktionsbeschleunigung bei $C_H = 22$ At.-%
Phasengrenze $\alpha + \beta$

In dieser Auftragung wird gezeigt, daß die abrupte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanten Versuchsbedingungen und unterschiedlichen Proben absolut reproduzierbar bei der jeweils gleichen Konzentration gelösten Wasserstoffs auftritt. Für eine Reaktionstemperatur von 500°C ist dies bei 22 At-% H der Fall. Ein Vergleich mit dem Zustandsdiagramm Ti-H zeigt, daß diese Konzentration identisch ist mit der Grenzkonzentration der Existenz des heterogenen Zweiphasengebietes $\alpha + \beta$. Wird diese Konzentration überschritten, so liegt nur noch die reine β -Phase vor. Somit kann gefolgert werden, daß die stark erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb Konzentrationen von 22 At-% H (für diese Versuchsparameter) in Ti auf die größere Beweglichkeit der Wasserstoffatome im β -Ti zurückzuführen ist. Zudem wird in der Literatur vermutet, daß die bei 500°C stark gehemmte Phasengrenzreaktion nach Bildung der reinen β -Phase durch eine schnellere, diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme abgelöst wird. Die schon bei Konzentrationen kleiner 22 At-% H gefundene allmähliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ließe sich dann durch das stete Vermehren von β -Anteilen durch α - β -Umwandlung erklären (40) (siehe 3.3.10 Schichtmodell).

3.3.9 β - γ -Umwandlung

Die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks auf 25 Torr liefert zunächst ähnliche Kurvenverläufe wie bei 10 Torr (Abbildung 19).

Bei Temperaturen von 500°C und mehr ist wieder der Effekt der α - β -Umwandlung zu erkennen. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf bei 450°C unterscheidet sich jedoch vollkommen von allen bisher gefundenen Kurven. Zum einen tritt bei wesentlich höheren Wasserstoffkonzentrationen (42 At-% H) eine abrupte Zunahme der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme auf, zum anderen wird die Sättigungskonzentration sehr viel eher als bei 500°C erreicht. Es muß sich erneut etwas am Mechanismus der Wasserstoffaufnahme geändert haben. Daß dies der Fall ist, wird in Abbildung 20 deutlich.

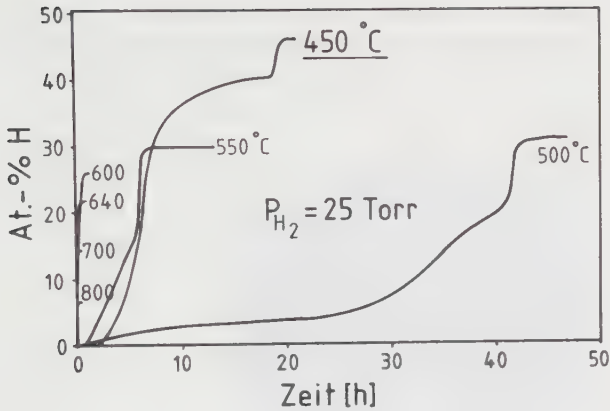


Abb. 19:

C_H -t-Kurven. Bildung von β - und γ -Phase

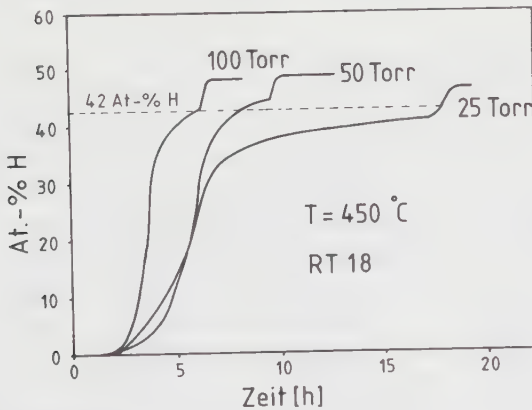


Abb. 20:

Phasengrenze $\beta/\beta+\gamma$

Die gezeigten Hydrierungskurven weisen bei verschiedenen Drücken alle bei etwa gleicher Wasserstoffkonzentration (42 At.-% H) eine plötzliche Zunahme der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme auf. Der Vergleich mit dem Zustandsdiagramm zeigt, daß diese Konzentration identisch ist mit der Grenzkonzentration der Existenz der reinen

β -Phase mit dem heterogenen Zweiphasengebiet $\beta+\gamma$. Daß mit dem Überschreiten von 42 At.-% gelösten Wasserstoffs tatsächlich die Hydridphase γ gebildet wird, ist in Abbildung 21 anhand einer Makroaufnahme der Stirnfläche einer Zylind-

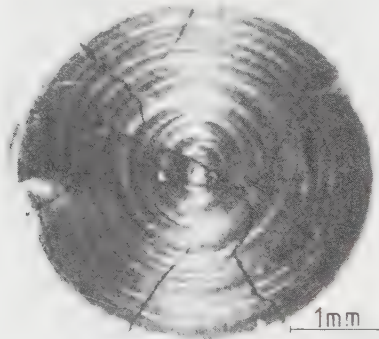


Abb. 21:

Makroaufnahme; Zylinderprobe, Stirnfläche;
 $C_H \gg 42$ At.-%

derprobe zu sehen. Die abgebildete Probe wurde durch die inneren Spannungen infolge von Hydridausscheidungen regelrecht "gesprengt". Proben, die Wasserstoffgehalte kleiner 42 At.-% H besaßen, zeigten niemals diese Auswirkungen. Durch die Bildung der γ -Phase an der Phasengrenze H_2 /Titan tritt eine Versprödung der Titanoberfläche und damit eine Bildung von Mikrorissen auf, wodurch die aktive Oberfläche und damit die Reaktionsfähigkeit der Probe vergrößert wird. Auf diese Weise ließe sich die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei 450°C im Vergleich zu der bei 500°C gefundenen niedrigeren Geschwindigkeit, bei sonst gleichen Bedingungen, aber noch ohne Hydridphase, erklären. Anhand der Abbildung 22 kann dieser Effekt nochmals verdeutlicht werden.

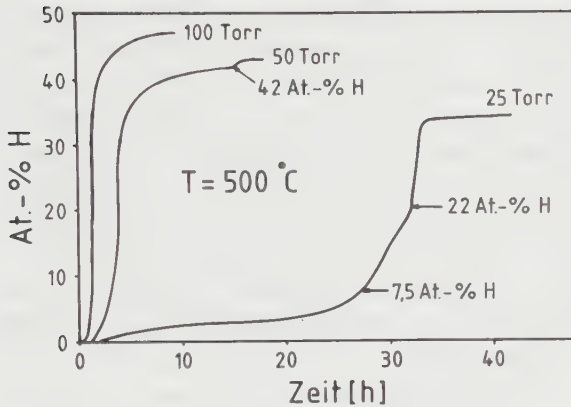


Abb. 22:

Lage der Phasengrenzen: $\alpha/\alpha+\beta$: 7,5 At.-% H;
 $\alpha+\beta/\beta$: 22 At.-% H; $\beta/\beta+\gamma$: 42 At.-% H.

Bei 100 Torr werden die α - β -Umwandlung sowie die β - γ -Umwandlung quasi "überfahren", es erfolgt sehr schnelle Wasserstoffaufnahme. Bei $P_{H_2} = 50$ Torr, mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit, ist die Umwandlung $\beta \rightarrow \beta+\gamma$ bei 42 At.-% H gut zu erkennen. Wird ein Druck von 25 Torr gewählt, so kann kein Hydrid mehr gebildet werden, die Reaktion verläuft wesentlich langsamer und die Umwandlung $\alpha+\beta \rightarrow \beta$ bei 22 At.-% tritt stark hervor.

3.3.10 Schichtenmodell

Ein Modell, mit dem das Entstehen der erhaltenen Ergebnisse erklärt werden kann, soll hier dargestellt und auf das vorliegende System angewendet werden (43,87). Dabei wird davon ausgegangen, daß in einer wasserstofffreien α -Titanprobe, bei Aufbringen hoher Drücke P_{H_2} und der dann möglichen Bildung der wasserstoffreichen β - und γ -Phasen, diese in Form einer Schichtabfolge von der Probenoberfläche nach innen in

der thermodynamisch zu erwartenden Reihung γ -Schicht, β -Schicht, α -Matrix auftreten (31). Mit der Voraussetzung, daß Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, und der Annahme einer sehr dünnen, mikrorißreichen, durchlässigen γ -Hydridschicht, sollte dann die Diffusion von Wasserstoff in der α -Matrix der langsamste Teilschritt und damit geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sein ($D_\alpha < D_\beta$). Dann sollte man, mit fortgeschrittener Versuchsdauer, zwei ins Probeninnere hineinwandernde Phasengrenzen vorfinden. Zum einen die sehr schnell fortschreitende Phasengrenze α/β (H stabilisiert β) und die wesentlich langsamere, praktisch als stationär anzunehmende Phasengrenze β/γ . Aufgrund des schnellen Wanderns der α/β -Phasengrenze wird die α -Schicht (Matrix) immer schmaler und die Volumendiffusionswege des Wasserstoffs in dieser Phase werden ständig verkürzt, wodurch eine stete scheinbare Beschleunigung der Wasserstoffaufnahme erklärbar wird (87). Sobald die α -Matrix vollkommen "aufgebraucht" ist, wird die Diffusion in der reinen β -Phase geschwindigkeitsbestimmend, was eine abrupte Erhöhung der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme zur Folge hat (22 At.-%). Da sich der Existenzbereich der β -Phase über einen sehr großen Konzentrationsbereich erstreckt (22,8 bis 50 At.-% H), ist die β -Phase trotz eines großen Diffusionskoeffizienten D_β noch nicht "aufgefüllt". Wird die maximale Konzentration in der β -Phase erreicht (42 At.-% H), so tritt erneut eine beschleunigte Wasserstoffaufnahme durch das Fortschreiten der wasserstoffreicheren, spröden γ -Hydridphase auf, wobei durch das Vertiefen der Mikrorisse die aktive Oberfläche der Probe vergrößert wird. Der letztgenannte Effekt dürfte auch der Grund für die erhöhte Wasserstoffaufnahme bei Temperaturen kleiner 550°C sein, bei denen ansonsten eine langsamere, phasengrenzkontrollierte (oberflächenkontrollierte) Hydrierung zu erwarten ist.

Über das tatsächliche Vorliegen der postulierten Schichtabfolge gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen

(28,31). Der metallographische Nachweis gestaltet sich als äußerst schwierig, da beim Abkühlen der Proben von Versuchstemperatur auf Raumtemperatur ein eutektischer Zerfall in $\alpha + \gamma$ -Titan stattfindet. Möglicherweise gelänge eine Dokumentation der "ehemaligen" β -Schicht durch Abschrecken der Probe, was mit der vorhandenen Apparatur aber nicht durchführbar ist.

3.3.11 Einfluß von gelöstem Sauerstoff auf die α - β -Umwandlung

In Abbildung 23 sind C_H -t-Verläufe für Proben mit unterschiedlichen Gehalten an gelöstem Sauerstoff dargestellt.

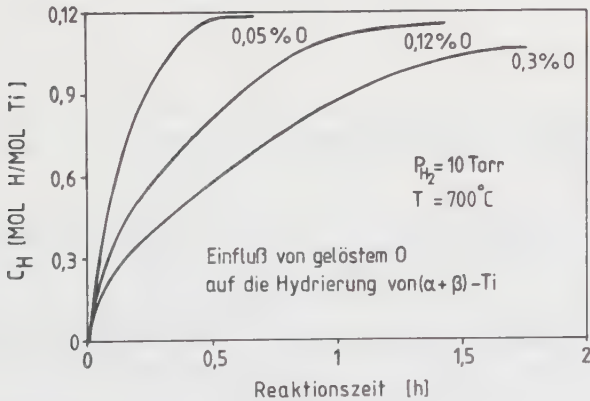


Abb. 23:

α - β -Umwandlung, verschiedene C_O

Es wird deutlich, daß die α - β -Umwandlung mit steigenden Sauerstoffgehalten langsamer abläuft (28). Da Sauerstoff ein α -Stabilisator ist (22), wird die Bildung der β -Phase durch höhere Sauerstoffgehalte erschwert. Auch die Wasserstofflöslichkeit nimmt mit größeren Sauerstoffkonzentrationen ab (5,21,22).

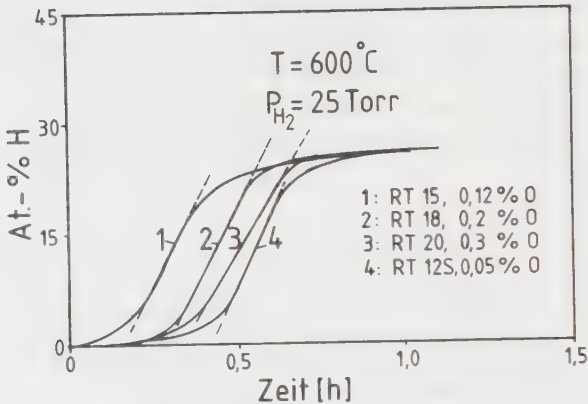


Abb. 24:

α - β -Umwandlung, linearer Anteil, Steigung als Maß für Geschwindigkeit der α - β -Umwandlung

Bei höheren Drücken bis $P_{\text{H}_2} = 25 \text{ Torr}$ und niedrigeren Temperaturen bis 600°C (Abbildung 24) werden die Unterschiede in der Löslichkeit aufgrund der hohen Gesamtkonzentration sehr gering und damit in der verwendeten Versuchsanordnung nicht mehr meßbar. Dafür tritt der Konzentrations-Zeit-Bereich, innerhalb dessen die α - β -Umwandlung stattfindet, deutlich hervor, wobei die Konzentration C_{H} linear mit der Zeit zunimmt. Die Umwandlung von $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ ist geschwindigkeitsbestimmend (9). Die reine β -Phase kann bei den vorgegebenen Versuchsparametern noch nicht gebildet werden. Trägt man die Steigung des linearen Anteils der Kurvenverläufe in Abbildung 24 als Funktion der Konzentration des gelösten Wasserstoffs auf, so ergibt sich der in Abbildung 25 zu sehende Zusammenhang (85).

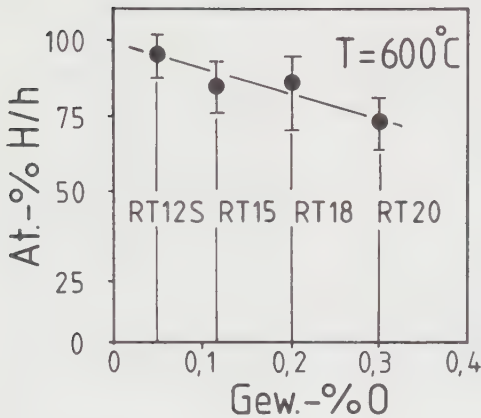


Abb. 25:

Geschwindigkeit der $\alpha - \beta$ -Phasenumwandlung als Funktion des gelösten Sauerstoffs

Die Abnahme der Geschwindigkeit der Umwandlung $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ ist direkt proportional zum steigenden Sauerstoffgehalt.

3.3.12 Der Einfluß gelösten Sauerstoffs auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme in der Anfangsphase der Hydrierung

Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs hat jedoch nicht nur einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der $\alpha - \beta$ -Umwandlung, sondern auch auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen. Dieser Effekt ist der Abbildung 26 zu entnehmen. Dabei wird als ein Maß für die Geschwindigkeit der Hydrierung diejenige Zeit definiert, die benötigt wird, um bei verschiedenen Konzentrationen gelösten Sauerstoffs gleich große Konzentrationen an Wasserstoff in der Titanprobe einzustellen.

Für jede Sauerstoffkonzentration in Abbildung 26 wurden 10 Versuche bei 600°C ausgewertet. Die Wasserstoffpartialdrücke betrugen 25, 50 und 100 Torr.

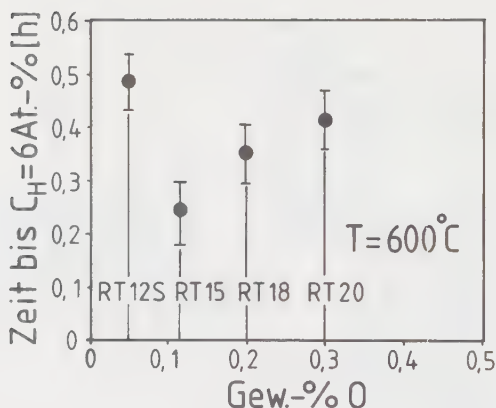


Abb. 26:

Einfluß gelösten Sauerstoffs auf die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung

Bei der niedrigsten Sauerstoffkonzentration erfolgt die Hydrierung am langsamsten. Dann gibt es anscheinend eine kritische Sauerstoffkonzentration, bei der die Wasserstoffaufnahme am schnellsten erfolgt. Mit weitersteigenden Sauerstoffkonzentrationen wird die Reaktion immer langsamer. Der zuletzt genannte Effekt kann auch beobachtet werden, wenn ein und dieselbe Probe mehrfach hintereinander bei gleichen Versuchsparametern hydriert wird (nach jeweiliger vorheriger Dehydrierung). Dann ist der Abbildung 27 zu entnehmen, daß die Sättigungskonzentrationen mit steigender Versuchsanzahl und damit auch längerer Versuchsdauer jeweils abnehmen und zeitlich verzögert eingestellt werden.

Wenn dieses Verhalten auch zum Teil auf möglicherweise verbliebene, minimale Restwasserstoffgehalte bei nicht idealer Dehydrierung zurückgeführt werden könnte (31), so muß doch vielmehr die sich in der Versuchsfolge aufaddierende Gesamt-

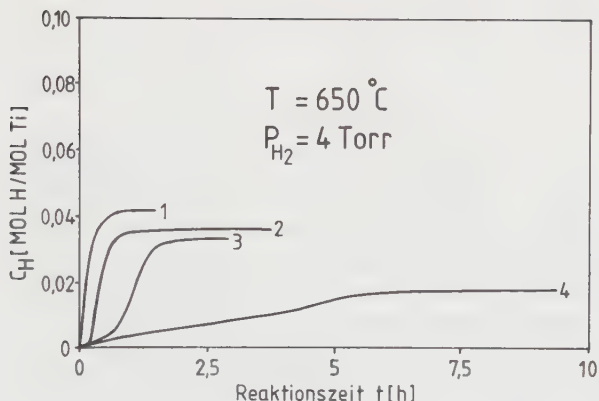


Abb. 27:

Mehrmaliges Hydrieren einer Probe

versuchsdauer beachtet werden. Da die volumetrische Apparatur nicht ausheizbar ist, liegen hier beträchtliche Konzentrationen an Wasserdampf H_2O vor. Die bei den verwendeten Temperaturen mögliche Reduktion oder Dissoziation von H_2O auf der Titanoberfläche führt dann bei langen Versuchsdauern nicht nur zur Aufnahme von H im Metall, sondern auch zur irreversiblen Eindiffusion von Sauerstoff und somit zu einer ständigen Erhöhung der Konzentration gelösten Sauerstoffs mit größer werdender Versuchsanzahl (39). Zur Deutung dieses Befundes gibt es folgende Ansätze: Sehr geringe Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff können möglicherweise die Wasserstoffabsorption beschleunigen, indem durch eine minimale Gitteraufweitung für erleichterte Diffusionswege gesorgt wird (64). Wird jedoch diese optimale Konzentration überschritten, so tritt eine Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme auf, da Sauerstoff dafür bekannt ist, daß er die Aktivität von Wasserstoff in α -Titan vermindert (85). Da der Sauerstoff zudem bevorzugt Oktaederlücken besetzt (47), führt dies bei höheren Konzentrationen zu einer Verzerrung der Tetraederlücken, wodurch der Einbau von Wasserstoff erschwert wird.

4. Resistometrie

4.1 Möglichkeiten der Apparatur

Die resistometrische Apparatur, in der hier vorliegenden Ausführung, ermöglicht die kontinuierliche Bestimmung der zeitlichen Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands von Metallproben unter extrem "sauberen" und definierten Bedingungen, wodurch sehr gut reproduzierbare Meßergebnisse erhalten werden. Um solche Bedingungen zu schaffen, ist es notwendig, die Proben unter UHV-Verhältnissen für den eigentlichen Versuch vorbereiten und manipulieren zu können. Zur Vorbereitung gehört unter anderem das "Sputtern" als eine Methode der Herstellung oxidschichtfreier Metalloberflächen zu Versuchsbeginn.

Die eigentliche Reaktion der Titanproben mit dem Wasserstoff soll bei konstanten Temperaturen und Drücken bei möglichst definierten Bedingungen ablaufen.

Dazu ist die Verwendung höchstreiner Gase und die Überwachung deren Zusammensetzung notwendig.

Um diesen Ansprüchen gerecht werden zu können, ist ein erheblicher apparativer Aufwand vonnöten, der im folgenden beschrieben werden soll.

4.2 Apparatives

Die in Abbildung 28 gezeigte resistometrische UHV-Apparatur besteht aus fünf Hauptkomponenten.

1) 'ausheizbarer UHV-Teil, Edelstahl: Pumpsystem'

1a) unterer Teil: Gaseinlaßsystem, Massenspektrometer

1b) oberer Teil: Ionenkanone, Probenmanipulator
Rezipient

Resistometrische HV - Apparatur

- 2) ausheizbarer Reaktionsraum: Quarzrohr, Ofen
- 3) Gasreinigungsanlage
- 4) Thomsonmeßbrücke
- 5) Datenerfassung



Abb. 29:

Resistometrische Apparatur

4.2.1 UHV-Teil

1) UHV-Teil:

Dieser Abschnitt der Apparatur besteht aus Edelstahlbauteilen mit den in der UHV-Technik gebräuchlichen CF-Flanschverbindungen und Cu-Dichtungen. Das gesamte System ist bis zu 200°C ausheizbar, der erreichbare Enddruck liegt bei 10^{-8} Torr.

Zur Erzeugung des Vakuums dient ein kompletter Pumpstand mit einer Turbomolekularpumpe TPU 100 der Firma Pfeiffer. Dieser bietet neben einem großen Saugvermögen (100 l/s) den Vorteil, daß ein weitgehend kohlenwasserstofffreies Vakuum erhalten wird. Bei einem überraschend auftretenden Leck in der Apparatur, erleidet zudem dieses Pumpsystem keinen Schaden.

Die Verbindung zwischen der TPU 100 und dem restlichen UHV-System übernimmt ein Wellenbalg DN 100 CF, der eine Übertragung, der von der Turbomolekularpumpe erzeugten, mechanischen Schwingungen auf die übrige Anlage verhindert und zudem das Anflanschen des Pumpstandes ohne große Justierarbeiten ermöglicht.

4.2.2 Unterer Teil

An den Wellenbalg schließt sich ein Kreuzstück an. In dessen seitlichen Anschlußstutzen sind der Ansatz des Gaseinlaßsystemes, der Analysator des Massenspektrometers QX-200 und eine Totaldruckmeßröhre IMR-110 angeflanscht.

Dieser, als unterer Teil des UHV-Systems bezeichnete Abschnitt dient zur Analyse der verwendeten Gase, zur Überwachung und Beurteilung des erreichten Restgasspektrums und zum Überprüfen des Gesamtsystems auf etwaige Lecks.

Der untere Teil der Apparatur wird vom oberen durch ein Pendelschieberventil NW 100 (Fa. Leybold Heraeus) abgetrennt. Dieses Ventil besitzt als Dichtelemente Vitonteile, die lediglich bis 200°C ausheizbar sind, wodurch die Ausheiztemperatur des Gesamtsystems auf diesen Wert begrenzt ist.

Ist das Ventil geschlossen, so kann der oberhalb davon liegende Teil der Apparatur auf Atmosphärendruck geflutet werden, während im unteren Teil das Massenspektrometer weiterhin im UHV betrieben werden kann.

4.2.2.1 Gaseinlaßsystem

Zur kontinuierlichen Analyse der über die Titanprobe strömenden Gasgemische, die sich auf Atmosphärendruck befinden, ist ein spezielles Gaseinlaßsystem notwendig, da das Massenspektrometer nur bei Drücken $\leq 10^{-4}$ Torr betrieben werden kann. Das Gaseinlaßsystem reduziert den Druck der zu untersuchenden Gemische bis zu diesem Wert, ohne Änderung der Konzentrations-

anteile der Komponenten. Es besteht aus einer ausheizbaren Stahlkapillare von großem Strömungswiderstand, durch die das zu untersuchende Gas mit Hilfe einer Vorvakuumpumpe zu einer Keramikfritte mit definierter Leckrate als Einlaß in das UHV-System geleitet wird.

4.2.2.2 Massenspektrometer

Als Massenspektrometer wurde das Modell QX-200 der Firma V.G. verwendet, das Massenzahlen von 0 bis 200 zu registrieren vermag, mit einer maximalen Empfindlichkeit von 10^{-13} Torr bei Benutzung eines SEV (Sekundärelektronenvervielfacher). Diese Art der Analyse ist günstig für die qualitative, vergleichende Beurteilung des Restgasspektrums und der Gasgemische auf unerwünschte Verunreinigungen und zum hochempfindlichen Testen der Apparatur auf Lecks.

Zur quantitativen Analyse ist dieses Verfahren weniger geeignet, da der Verstärkungsfaktor des SEV sich zeitlich stark ändert. Deshalb wurde alternativ ein Pikoampèremeter benutzt, das den Entladestrom der auf einen Faradaykäfig auftreffenden Ionen zu einem weiter verwertbaren Signal verstärkt. Damit ist es dann möglich, quantitative Angaben, z.B. über den Wasserstoffpartialdruck im Gemisch He/H_2 , zu machen. Der hier ermittelten Eichkurve in Abbildung 30 ist zu entnehmen, daß lediglich bis zu Partialdrücken von 1 Torr das verwendete Gaseinlaßsystem gut meßbare Größen liefert. Bei kleineren Drücken waren die erhaltenen Ionenentladeströme nicht mehr sicher reproduzierbar, obwohl das Massenspektrometer bei einem relativ hohen Totaldruck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr betrieben wurde.

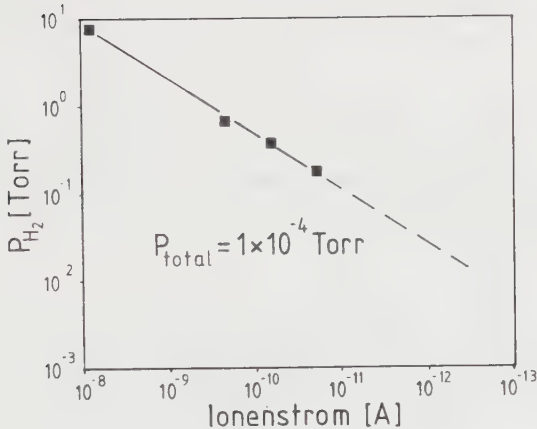


Abb. 30:

Analyse von H_2 in Helium

4.2.3 Oberer Teil

4.2.3.1 Probenmanipulator

Oberhalb des Pendelschieberventils schließt sich der eigentliche Rezipient an, innerhalb dessen die Titanprobe horizontal verschoben und um ihre Längsachse gedreht werden kann. Die horizontale Verschiebung, über eine Weglänge von 35 cm, ermöglicht ein hochelastischer Membranbalg DN 35, der, auf einem Transportschlitten gelagert, mittels Antrieb über eine Spindel bewegt werden kann. In der Mitte des Balgs befindet sich ein Al_2O_3 -Rohr (Pythagoras), in dem vier voneinander elektrisch isolierte Platindrähte verlaufen, an deren einem Ende die Titanprobe durch Punktschweißung angebracht ist. Die anderen Enden sind mit Hochvakuumstromdurchführungen kontaktiert, von wo aus die Leitungen für Strom-

und Spannungspfad zur Thomsonmeßbrücke und zum Stromkonstanter führen.

Das probennahe Ende des Al_2O_3 -Rohres liegt in einer Teflonführung auf, das andere Ende ist mit der Achse einer UHV-Drehdurchführung fest verbunden, so daß das Al_2O_3 -Rohr und damit die Probe um ihre Längsachse gedreht werden kann.

4.2.3.2 Argonionenkanone

Bei vollständig expandiertem Balg befindet sich die Probe unterhalb einer Argonionenkanone (Sattelfeldionenkanone, Kalkathode, Fa. Ion Tech.), mit einer Ionenstrahlbreite von 1 cm (Abbildung 31).

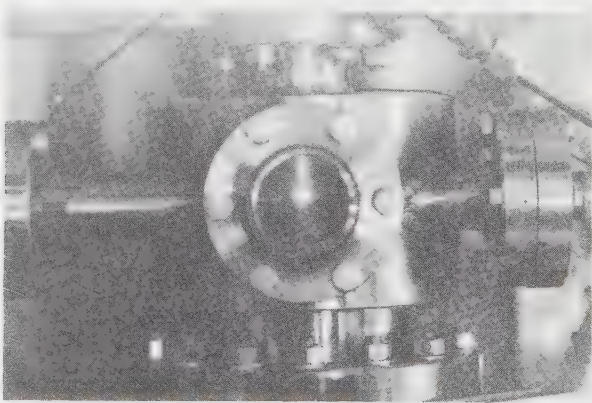


Abb. 31:

Rezipient mit Ionenkanone, Ionenstrahl auf Ti-Probe

Aufgrund ihrer Drehbarkeit und ihrer Verschiebbarkeit kann die Probe von allen Seiten und in ihrer ganzen Länge abgesputtert werden.

4.2.4

2) Reaktionsteil:

Nach dem "Reinigen" der Probenoberfläche kann die Probe zum eigentlichen Versuch durch weitere Verschiebung im Quarzversuchrohr in einen Ofen hineinbewegt werden.

Zum Sputtern, das bei einem Argondruck von 10^{-4} Torr erfolgt, muß das Pendelschieberventil geöffnet sein. Dazu ist es notwendig, daß der bei Versuchsbeginn - nach Probeneinbau - sich auf Atmosphärendruck befindliche obere Teil der Apparatur zunächst mit einer Vorvakuumpumpe grobevakuuiert wird, da sich das Ventil bei einer Druckdifferenz > 40 Torr zwischen Ventilober- und Ventilunterseite, nicht öffnen läßt.

4.2.5

3) Gasreinigungsanlage

Zunächst wurde eine vorhandene Gasreinigungsanlage verwendet (29). Diese erwies sich jedoch als gänzlich ungeeignet, da die zunächst metallisch blanken Ti-Folien sich innerhalb weniger Minuten mit oxidischen Interferenzfarben überzogen und der elektrische Widerstand der Probe im reinen Helium durch Oxidation ständig zunahm. Die starken Verunreinigungen der Gase mit O_2 und H_2O wurden zudem mit Hilfe des Massenspektrometers gezeigt.

Die Ursache hierfür liegt in der Undichtigkeit des Glasleitungssystems aufgrund vieler Verbindungsstellen und in der großen Menge adsorbierten Wasserdampfes auf den Innenwänden der Glasrohre, die weder ausheizbar noch evakuierbar sind (29).

Somit war es notwendig, eine völlig geänderte Anlage zu konzipieren. Anstelle von Glas wurden nur noch Edelstahlteile

verwendet. Faltenbalggedichtete Flaschen- und Leitungsdruckminderer (Fa. Drüva) mit extrem kleinen Leckraten, sowie dazugehörige Spüleinrichtungen zur Vermeidung von Verunreinigungen im Druckminderer bei Flaschenwechsel, sind die Voraussetzung für eine saubere Entnahme der Gase aus der Stahlflasche (Abbildung 32).



Abb. 32:

Gaszuführung und Nachreinigung

Die Zufuhr der Gase zur Apparatur erfolgt über Edelstahlrohre, die miteinander durch Klemmringverschraubungen der Firma Swagelok hochvakuumdicht verbunden sind. Dies ermöglicht ein Ausheizen und Evakuieren bei möglichst kurzen Leitungen. Rohranschlüsse an UHV-CF-Flansche wurden unter Schutzgas verschweißt, wobei auch die Rohre selbst während des Schweißvorgangs von Inertgas durchströmt wurden. Als Gasnachreinigungsmittel werden Oxisorb - Patronen der Firma Messer Griesheim verwendet. Diese enthalten sowohl Oxisorb, als auch Molekularsieb. Oxisorb besteht aus einem Trägermaterial großer Oberfläche, z.B. Silicagel, auf das Chromtrioxid aufgebracht wird. Damit gelingt es, den Restsauerstoff-

gehalt auf Werte $\leq 0,1$ vpm zu senken. Das Molekularsieb reduziert den Restwasserdampfgehalt im Gas auf Werte $\leq 0,5$ vpm.

In dem auf diese Weise aufbereiteten Heliumstrom ist es möglich, die Ti-Folien bei Temperaturen von 300 bis 900°C tagelang zu belassen, ohne daß eine sichtbare, farbliche Veränderung der Oberfläche auftritt. Eine Zunahme des Probenwiderstandes ist erst bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ und nach Zeiten, die wesentlich größer sind als die eigentlichen Versuchszeiten, feststellbar. Zu dieser Widerstandszunahme führen zwei gleichzeitig ablaufende Effekte. Einmal kann Restsauerstoff in der Gasphase, oder die Destabilisierung des Oxids (90), eine irreversible Lösung von Sauerstoff im Titan zur Folge haben (36). Zum anderen kann nach dem Durchtritt eines Sauerstoffatoms durch die Grenzfläche, Schritt III in Abbildung 3, an der Metalloberfläche ein Metalloxidmolekül gebildet werden, Schritt II in Abbildung 3, das dann in den Gasraum abdampft (48). Daß dies der Fall ist, zeigt sich an der Ausbildung einer Oxid-Schicht auf den Innenwänden des Quarzrezipienten in unmittelbarer Nähe der Probe, nach einer großen Anzahl von Versuchen. Über die Oxidabdampfung kann somit Metall abtransportiert werden, was sich in einer nicht meßbaren Querschnittsverminderung der Titanfolie und damit einer Zunahme des Gesamtwiderstands äußert.

4.2.6

4) Thomsonmeßbrücke

Die Funktionsweise einer Thomsonmeßbrücke wird anderenorts (32,49) mehrfach beschrieben. Zur Messung der Absorption und Desorption von Wasserstoff in Titan, werden normalerweise geometrisch identische Proben als Vergleichs- und Meßwiderstand in eine Thomsonbrücke geschaltet (Abbildung 33) (29). Die Vergleichsprobe wird dann ständig von Inertgas (Helium) überströmt, die Reaktionsprobe entweder von reinem Helium, oder einem Helium-Wasserstoff-Gemisch. Da im hier vorliegen-

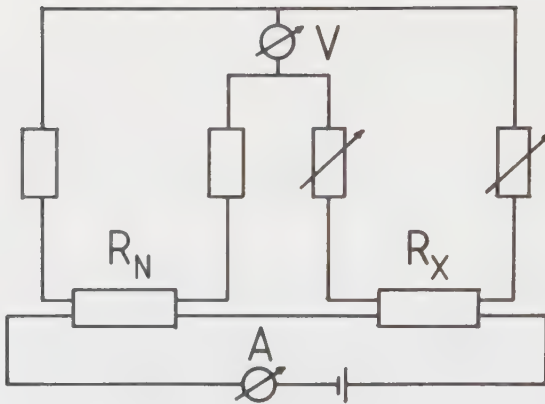


Abb. 33:

Thomsonbrückenschaltung

den Fall die Temperaturkonstanz an der Reaktionsprobe gewährleistet ist, kann auf die Verwendung einer Vergleichsprobe auf gleicher Temperatur verzichtet werden. An deren Stelle wird ein Normalwiderstand benützt, der sich auf Raumtemperatur befindet. Dadurch vereinfacht sich die Meßanordnung erheblich.

Als Zuleitung zur Reaktionsprobe dienen Platindrähte, die voneinander elektrisch isoliert in einem Al_2O_3 -Rohr verlaufen. Platin wurde gewählt, weil dessen Wasserstofflöslichkeit vernachlässigbar klein ist und keinerlei Versprödung erfolgt. Die Probe befindet sich während des Hydrierens und Dehydrierens in einem Quarzrohr innerhalb eines Temperaturnausgleichskörpers hoher Wärmekapazität inmitten des Widerstandsofens. Zur Temperaturmessung wird ein NiCr-Ni-Thermoelement direkt über der Titanprobe verwendet.

Mit dieser Methode kann dann die Änderung der Volumenkonzentration des gelösten Wasserstoffs in der Titanprobe infolge der Aufnahme bzw. der Abgabe von Wasserstoff mit Hilfe der

resultierenden Änderung des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Ein digitales Mikrovoltmeter HP 3456 A, mit hohem Eingangswiderstand, dient als Nullinstrument. Das garantiert eine praktisch stromlose Messung einer der Widerstandsänderung der Probe proportionalen Spannungsänderung bei einem konstanten Brückenstrom von 0,4 A (Stromkonstanter: T1 K30 B 0,8; Fa. Gossen).

4.2.7 Datenerfassung

Die zeitliche Änderung der Spannung wird mit einem Rechner HP 9915 A registriert und die Daten auf Bandkassette abgespeichert. Die weitere Auswertung der Originalmeßwerte erfolgt dann ebenfalls mit dem Rechner HP 9915 A bzw. dem Rechner HP 9825 A. Die Programme sind in der Rechnersprache HPL für den Tischrechner HP 9825 A, bzw. in Basic für den Rechner HP 9915 A geschrieben. Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt mit einem Plotter HP 9872 A.

4.3 Einflußgrößen auf den spezifischen elektrischen Widerstand ζ der Titanprobe bei Messung in Durchströmungsapparatur (Resistometrie)

Änderungen von ζ der Probe können durch mehrere Einflüsse bewirkt werden:

- a) Einbau von Fremdatomen in das Metallgitter
- b) elektrische oder magnetische Felder
- c) unterschiedliche Wärmekapazitäten der verwendeten Gase bei Gasartwechsel
- d) unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten bei Hydrierung und Dehydrierung
- e) Temperaturschwankungen an der Probe

Als zu messende Ursache einer Widerstandsänderung ist lediglich Punkt a) erwünscht, alle anderen Einflüsse müssen durch experimentelle Aufwendungen eliminiert werden.

- Um Induktionsströme in den Proben auszuschließen, kommt ein bifilar gewickelter Widerstandsofen zum Einsatz.
- Die Verwendung von Helium als Inertgas, das einen dem Wasserstoff vergleichbaren Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten besitzt, verhindert eine Temperaturschwankung über der Reaktionsprobe bei Änderung der Gaszusammensetzung beim Wechsel von Hydrierung zu Dehydrierung und umgekehrt.
- Gleiche Strömungsgeschwindigkeiten bei Hydrierung und Dehydrierung werden erreicht, indem sehr genaue Dosierventile bei konstantem Vordruck verwendet und beide Durchflussmengen mit einer Eichgasbürette exakt eingestellt werden.
- Temperaturschwankungen an der Probe werden vermieden durch Verwendung eines Thermokörpers mit sehr großer Wärmekapazität innerhalb des Ofens und durch Benützung eines Temperaturreglers mit Phasenanschnittsteuerung.

Wird die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands allein durch Einbau von Fremdatomen im Metallgitter bewirkt, dann gilt die empirisch ermittelte Matthies'sche Regel (69); bei kleinen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs:

$$\rho = \rho_L(T) + \rho_i \quad (15)$$

ρ_L = spezifischer Widerstand durch Wärmebewegung des Gitters

ρ_i = spezifischer Widerstand durch Streuung der Elektronenwellen an Fremdatomen.

Ist die Konzentration der Fremdatome gering, dann erweist sich ρ_i als von der Temperatur unabhängig. Aufgrund der Meß-

methode mit der Thomsonbrücke wird allein ein $\Delta\zeta_1 \sim \Delta R_\Omega$ erhalten (29). Wie der Zusammenhang $\Delta R_\Omega - \Delta C_H$ gewonnen werden kann, wird in 5.4.2 gezeigt.

Es ergibt sich nun die Schwierigkeit, daß nicht zwischen verschiedenen Atomsorten, die gleichzeitig interstitiell gelöst werden können und damit zu einer Änderung von ζ beitragen, unterschieden werden kann. Da Titan aber neben H_2 eine ganze Reihe von Gasen irreversibel zu absorbieren vermag (N_2 , O_2 , NH_3) (52,58,70), führt dies zu großen Aufwendungen bezüglich der Reinigung der verwendeten Gase von diesen unerwünschten Bestandteilen (vgl. 4.2.5).

Mit den hier diskutierten Vorkehrungen ist es möglich, als Meßgröße für die Änderung der Volumenkonzentration des im Titan gelösten Wasserstoffs die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes ζ der Probe heranzuziehen. Diese wird ausschließlich durch die Aufnahme von Wasserstoff bewirkt. Die im Metallgitter interstitiell gelösten Wasserstoffatome wirken als zusätzliche Streuzentren für die Leitungselektronen und verursachen dadurch eine Zunahme des spezifischen elektrischen Widerstandes (29,41). Dies gilt solange die Konzentration gelösten Wasserstoffs nicht zu groß ist und keine Änderung der elektronischen Struktur (46) durch zusätzliche Leitungselektronen auftritt.

Für die Anwendbarkeit der Resistometrie ist zudem eine weitgehend homogene Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs über den Probenquerschnitt vonnöten. Deshalb darf sich kein Gradient über dem Querschnitt aufbauen, denn sonst ist der elektrische Widerstand kein Maß mehr für die mittlere Wasserstoffkonzentration und wird abhängig von der Konzentrationsverteilung (92).

5. Phasengrenzreaktionskontrollierte Wasserstoffaufnahme

5.1 Probenwerkstoff

Als Werkstoff wird das in Abbildung 8 aufgeführte RT 12 S verwendet. Die für die Untersuchung der Phasengrenzreaktion erforderlichen dünnen Folien werden aus 0,6 mm starkem Blech durch Kaltwalzen hergestellt und haben die Abmessungen 50x5x0,05 mm. Zur Beseitigung des Verformungsgefüges erfolgt eine Rekristallisationsglühung im Inertgas Helium (20 h; 850°C). Das erhaltene Rekristallisationsgefüge hat etwa 75% des Korndurchmessers des Ausgangsgefüges. Vor Untersuchungsbeginn werden die Proben mit SiC-Papier der Körnung 1200 beidseitig geschliffen, mit Aceton gespült und sofort in den Rezipienten gebracht. Zu Vergleichszwecken wurden Titanfolien mit 0,025 mm Dicke verwendet.

5.2 Versuchsablauf

Es wird die in 4.2 beschriebene resistometrische Meßapparatur benützt. Diese Apparatur ermöglicht die Bestimmung der geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte der Phasengrenzreaktion, indem durch gesonderte Hydrierungs- und Dehydrierungsmessungen die Hin- und Rückreaktion getrennt voneinander bestimmt werden können (29,49). Die Versuchsführung ist in Abbildung 34 dargestellt, durch den vorgegebenen zeitlichen Verlauf des Wasserstoffpartialdrucks über der Probe und dem daraus resultierenden integralen Konzentrations-Zeit-Verlauf gelösten Wasserstoffs in der Probe.

Das Verhalten des Hydrierungs- und Dehydrierungsvorgangs, das nach Änderung der Versuchsvariablen (P_{H_2}) die stoffabhängige Variable (C_H) zeitlich verzögert in den neuen Gleichgewichtswert übergeht, wird als Relaxation bezeichnet (49). Die

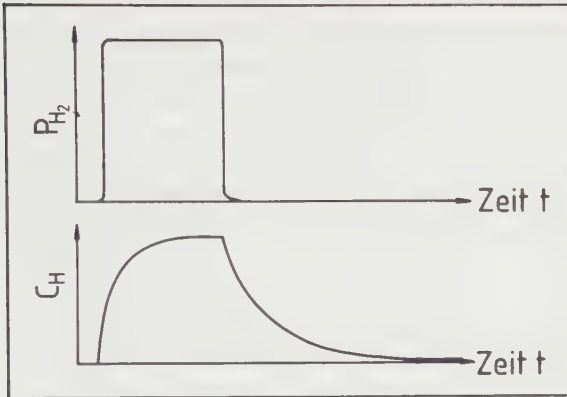


Abb. 34:

Zeitlicher Verlauf von P_{H_2} und C_H

Hydrierung erfolgt im strömenden He/ H_2 -Gemisch, die Dehydrierung im reinen Heliumstrom. Die eingestellte Strömungsgeschwindigkeit beträgt jeweils 20 ml/s. Das bedeutet, daß bei Gasartwechsel die Änderung der Gaszusammensetzung über der 3 cm langen Meßstrecke der Probe innerhalb von 0,3 s stattfindet.

5.3 Proportionalität: Widerstandsänderung - Konzentrationsänderung

Nach (29) ist bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen C_H im Metall eine direkte Proportionalität zwischen der Änderung des Probenwiderstandes ΔR_Ω und der Änderung der Konzentration gelösten Wasserstoffs zu erwarten. Experimentell bewiesen werden konnte dies bisher nicht. Zwar wurde gezeigt, daß bei Nachweis des linearen Zusammenhangs der Widerstandsänderung mit der Quadratwurzel des Wasserstoffpartialdrucks letztlich gilt: $P_{H_2}^{1/2} \sim R_\Omega \sim C_H$. Das gelang aber nur, indem

dem gemessenen Widerstandsgleichgewichtswert die dazugehörige Wasserstoffsättigungskonzentration, aus dem Zustandsdiagramm Ti-H nach Mc Quillan entnommen, zugeordnet wurde. Dieses Zustandsdiagramm wurde aber an einem anderen Werkstoff (Jodidtitán) ermittelt. Zudem bestand eine große Unsicherheit bezüglich der eingestellten Wasserstoffpartialdrücke, so daß sogenannte "korrigierte" Drücke verwendet wurden (29).

5.4 Ergebnisse

5.4.1 α -Phase

Zur Messung von Konzentrations-Zeit-Kurven in der reinen α -Phase müssen Wasserstoffpartialdrücke ≤ 4 Torr eingestellt werden (13). Im vorliegenden Fall werden Drücke zwischen 0,08 und 1 Torr vorgegeben und Versuche im Temperaturbereich von 500 bis 900°C durchgeführt. In den Abbildungen 35 und 36 sind Originalmeßkurven der Hydrierung und Dehydrierung zu sehen.

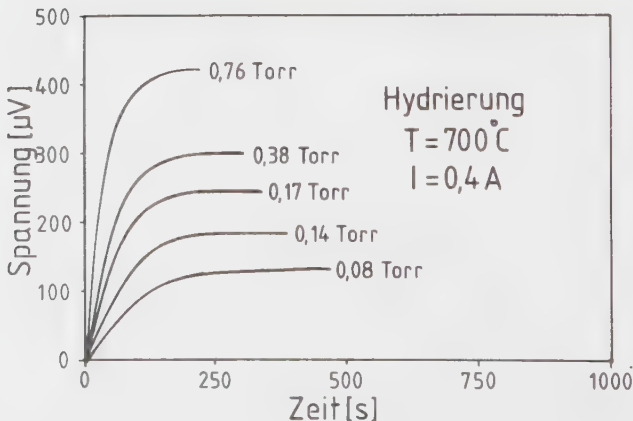


Abb. 35:

U-t-Kurven reine α -Phase, Hydrierung

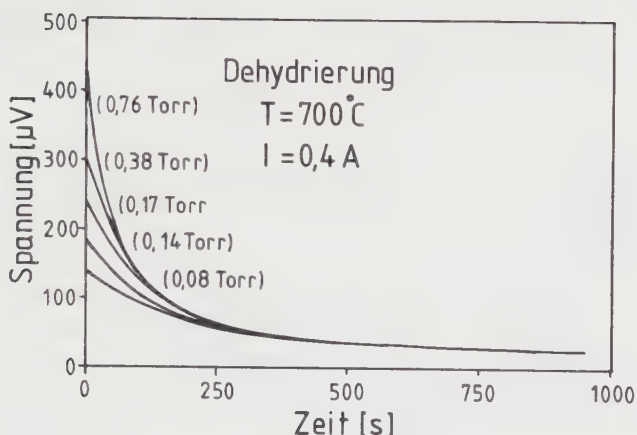


Abb. 36:

U-t-Kurven, reine α -Phase, Dehydrierung

5.4.2 Nachweis des Zusammenhangs $\Delta R_{\Omega} \sim \Delta C_H$

In der vorliegenden Arbeit wird die Proportionalität $\Delta R_{\Omega} - \Delta C_H$ bei kleinen Konzentration C_H experimentell gezeigt. Sie wird ermittelt durch Auftragung von $\sqrt{P_{H_2}}$ gegen die der Widerstandsänderung der Probe proportionalen Spannung, die dem jeweiligen Gleichgewichtswert in den resistometrischen Hydrierungsmeßkurven (Abbildung 35) entspricht (Abbildung 37).

Der sehr gut erfüllte Sievert'sche Zusammenhang bestätigt die für die Anwendbarkeit der resistometrischen Meßmethode zunächst nur postulierte Gültigkeit der Matties'schen Regel in der α -Phase des Titans.

Die Druckabhängigkeit kann mit Hilfe der, bei gleichen Versuchsparametern volumetrisch bestimmten, isothermen Löslichkeitskurven eliminiert werden. Damit erhält man die in Abbildung 38 dargestellten Eichkurven.

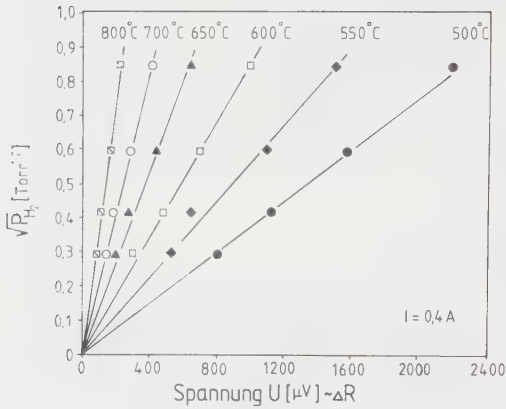


Abb. 37:

Auftragung $\sqrt{p_{H_2}}$ -Spannung U; U=maximale Spannung bei erfolgter Hydrierung

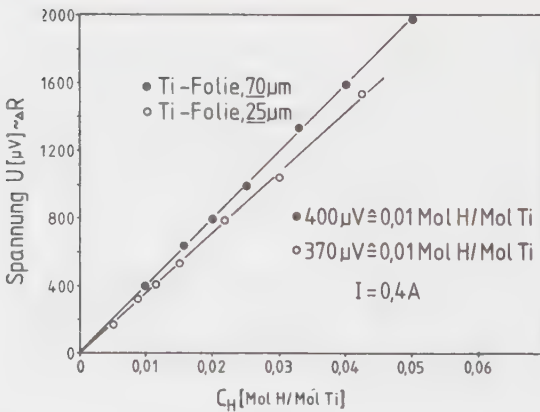


Abb. 38:

Zusammenhang Spannung U - Konzentration C_H

Diese gelten für den untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich und für zwei verschiedene Probendicken.

5.4.3 Reproduzierbarkeit

Bei der Verwendung der vorhandenen Gasreinigungsanlagen (4.2.5) stellte sich heraus, daß mehrmalige aufeinanderfolgende Hydrierungen und Dehydrierungen an einer Probe von Zyklus zu Zyklus immer langsamer verlaufen. Diese Geschwindigkeitsabnahme der Reaktion des Wasserstoffs mit dem Titan wird durch zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff oder Wasserdampf erklärt (52,71,72,93). Der Einfluß dieser Oberflächenkontamination auf die Kinetik konnte durch die verbesserte Versuchstechnik deutlich verringert werden, wie durch die sehr gute Reproduzierbarkeit der Hydrierungs- (Abbildung 39) und Dehydrierungskurven (Abbildung 40) gezeigt wird.

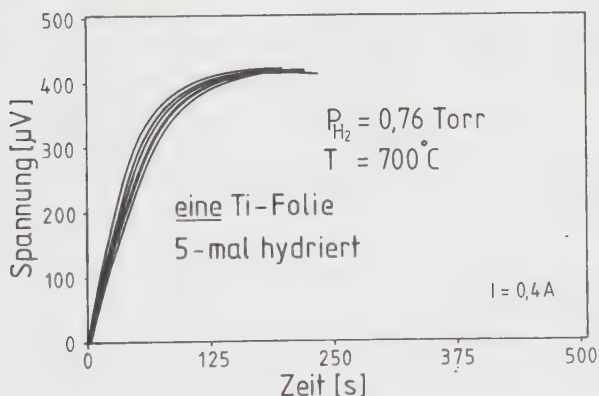


Abb. 39:

Mehrmalige Hydrierung

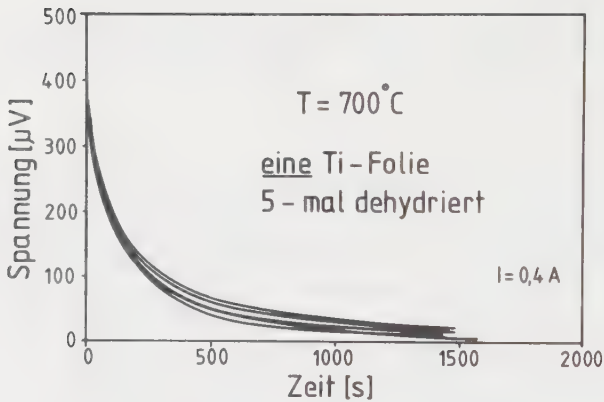


Abb. 40:

Mehrmalige Dehydrierung

5.4.4 Kinetik der Phasengrenzreaktion

Der kinetische Ansatz für die phasengrenzreaktionskontrollierte Wasserstoffaufnahme berücksichtigt folgende Annahmen.

Da die reversible (21,29) Reaktion Titan-Wasserstoff zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes führt, müssen während der Hydrierung gleichzeitig Wasserstoffaufnahme und Wasserstoffabgabe erfolgen. Die Geschwindigkeit der Hydrierung V_{Hyd} setzt sich somit aus den Geschwindigkeiten dieser Teilreaktionen zusammen. Es gilt:

$$V_{\text{Hyd}} = \frac{1}{A} \frac{dn_{\text{H}}}{dt} = \frac{\delta}{2V_{\text{Ti}}} \frac{dC_{\text{H}}}{dt} = V_{\text{H}}(P_{\text{H}_2}, C_{\text{H}}) - V_{\text{R}}(C_{\text{H}}) \quad (16)$$

Dabei wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der Hinreaktion V_{H} vom Wasserstoffpartialdruck (P_{H_2}) und von der Konzentration des gelösten Wasserstoffs (C_{H}) abhängt.

Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ($V_R = V_{\text{Dehyd}}$) ist allein eine Funktion von C_H , da die Dehydrierung im reinen Helium ($P_{H_2} \simeq 0$) erfolgt und ausschließlich die Rückreaktion abläuft. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion berechnet sich dann aus der Überlagerung von Dehydrierungsgeschwindigkeit und Hydrierungsgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration C_H .

$$V_H = V_{\text{Hyd}} + |V_R| \quad (17)$$

Aus der Druck-, bzw. Konzentrationsabhängigkeit der Hydrierungs- und Dehydrierungsgeschwindigkeit kann dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Phasengrenzreaktion ermittelt werden.

Das erfordert eine geeignete Auswertung der Relaxationskurven. Gesucht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrierung und Dehydrierung als Funktion der Konzentration C_H . Dazu werden die Relaxationskurven numerisch differenziert (je ein Symbol in den folgenden Abbildungen entspricht einer Ableitung für einen Meßpunkt) und mit Hilfe der Gauß'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch ein Polynom 4. Grades angenähert (durchgezogene Kurve in den Abbildungen). Für die weiteren Rechnungen werden die Polynome der Näherungskurven verwendet.

Nach Gleichung (16) kann aus dem Verlauf der Hydrierungsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration alleine keine Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Phasengrenzreaktion erhalten werden. Dies ist erst möglich, wenn die Geschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion in Abhängigkeit von der Konzentration einzeln betrachtet werden.

5.4.5 Rückreaktion

Nach Anwendung des wie zuvor beschriebenen Verfahrens ergibt sich der für die Rückreaktion in Abbildung 41 gezeigte typische Verlauf.

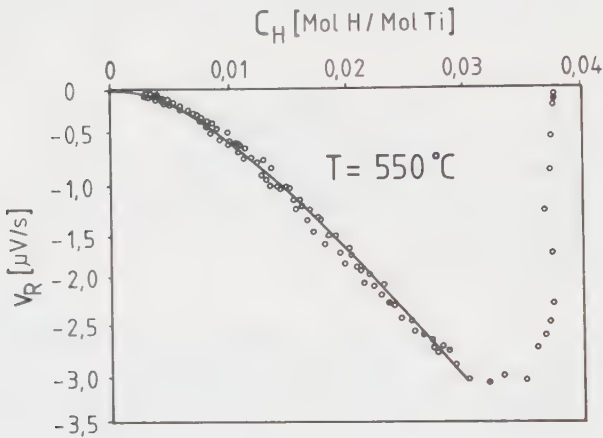


Abb. 41:

Geschwindigkeit der Rückreaktion als Funktion von C_H

Bei niedrigen Wasserstoffgehalten C_H findet man einen parabolischen, bei hohen Gehalten einen linearen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Rückreaktion V_R und der Konzentration C_H . Dabei wird der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei Versuchsbeginn (große C_H) nicht berücksichtigt (vgl. 5.4.6).

Die dann registrierten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten haben große Konzentrationsänderungen in der Zeiteinheit zur Folge. Um diese Änderungen mit digitaler Meßtechnik gut erfassen zu können, ist es sinnvoll, bei den großen Reaktions-

geschwindigkeiten in kürzeren Zeitintervallen, bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten in größeren Abständen Meßwerte aufzunehmen. Zu diesem Zweck ist das Meßwerterfassungsprogramm so gestaltet, daß die Meßintervalle parabolisch mit der Zeit vergrößert werden.

Der parabolische Charakter des Geschwindigkeits-Konzentrationsverlaufes legt für eine mögliche Beschreibung der Rückreaktion den folgenden Ansatz nahe:

$$V_R = - k_R \cdot C_H^2 \quad (29) \quad (18)$$

Dieser Ansatz beinhaltet als geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion die Rekombination von Wasserstoffatomen zu Molekülen, da die Rückreaktion proportional zum Quadrat der gelösten Wasserstoffkonzentration angesetzt wird. Die experimentell erhaltenen Kurvenverläufe unterscheiden sich von den nach Gleichung (18) berechneten Kurven durch langsamere Geschwindigkeiten bei höheren Konzentrationen. Wie bei (29) gezeigt, deutet dies auf eine Hemmung der Rückreaktion hin. In Analogie zu (49,73) wird die hier gefundene Reaktionshemmung beschrieben durch Einführen der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme, welche den linearen Geschwindigkeitsverlauf bei höheren Konzentrationen wiedergibt.

$$V_R = - k_R \frac{A}{1+AC_H} \cdot C_H^2 \quad (19)$$

A = Adsorptionskonstante des Wasserstoffs.

Die experimentell erhaltenen Kurvenverläufe werden durch eine Variationsrechnung mit Hilfe der Gauß'schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch die Gleichung (19) angenähert. Dabei werden k_R und A variiert. Die gute Übereinstimmung der berechneten, mit den experimentell erhaltenen Kurvenverläufen, wird an einem Beispiel in Abbildung 42 gezeigt (Meßwert = Kreise, Kurve berechnet).

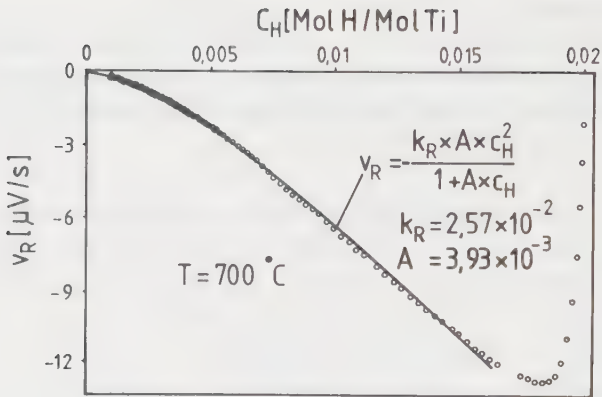


Abb. 42:

O : Meßpunkte (Ableitungen); v_R : berechnet durch Variation von k_R und A

5.4.6 Anfangseffekte

Bei der Beschreibung der Geschwindigkeits-Konzentrations-Verläufe, entweder durch den gezeigten Geschwindigkeitsansatz für die Rückreaktion, oder durch das Ausgleichspolynom im Falle der Hydrierung (5.4.10), bleibt jeweils der Geschwindigkeitsverlauf in den ersten 1 bis 5 s nach Versuchsbeginn unberücksichtigt. In dieser Zeit haben sich noch keine stationären Strömungs- und Konzentrationsverhältnisse aufgrund des Gasartwechsels bei Versuchsbeginn in der Gasphase über der Reaktionsprobe eingestellt.

Da die Gesamtversuchsdauer nie kürzer als 100 s ist, bedeutet dies, daß wenigstens 95% der Versuchszeit durch die Beschreibung mit den obengenannten Ansätzen abgedeckt ist.

5.4.7 Diskussion der Rückreaktion

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Geschwindigkeitsansatzes zeigt, daß die Dissoziation bzw. die Rekombination von Was-

serstoffmolekeln der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei phasengrenzkontrollierter Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe ist (94). Da normalerweise (Ausnahme Sputtern im UHV), immer mit dem Vorhandensein einer Oxidschicht gerechnet werden muß, liegt die Annahme einer Hemmung der Dissoziation durch das Oxid TiO_2 (Rutil) nahe. Daß dies der Fall ist, konnten Kasemo, Törnqvist (84) zeigen. Diesen Autoren zufolge vermindert das Oxid die Geschwindigkeit der Wasserstoffdissoziation sehr stark, wirkt aber nicht als Diffusionsbarriere für atomaren Wasserstoff. Gleiches wird auch andernorts gefunden (9,85,86), wobei unter anderem auch an Rutileinkristallen experimentiert wurde.

Diesen Kenntnissen folgend, müßte die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme bei Verwendung von bereits dissoziiertem Wasserstoff, also bei Vorliegen von H, wesentlich größer sein (94). Experimentell konnte das in der vorliegenden Arbeit, beispielsweise anhand einer volumetrischen Messung bei $P_{\text{H}_2} = 2$ Torr und 600°C , demonstriert werden, Abbildung 43.

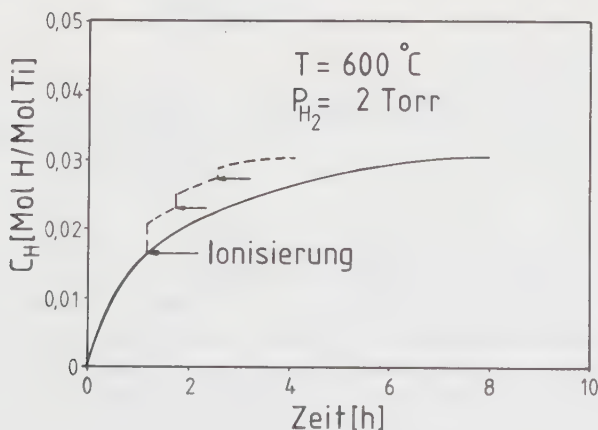


Abb. 43:

Ionisation von Wasserstoff

Mit Hilfe eines Hochfrequenzvakuumprüfers, der üblicherweise zum Lecktest von Glasvakuumteilen verwendet wird, kann bei solch niedrigen Drücken das vorhandene Wasserstoffgas teilweise ionisiert werden, was in Form einer Glimmentladung sichtbar wird. Die in Abbildung 43 eingezeichneten Pfeile bezeichnen den Zeitpunkt, zu dem, jeweils für etwa 5 s, der Wasserstoff ionisiert wurde. Das Ionisieren hat eine sprunghaft schnellere Wasserstoffaufnahme zur Folge, wodurch auch im Vergleich zu einer Meßkurve ohne Ionisation die Sättigungskonzentration wesentlich schneller erreicht wird.

5.4.8 Temperaturabhängigkeit von k_R , A

Die Temperaturabhängigkeit der nach Gleichung (19) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion k_R liefert die Aktivierungsenergie der Rückreaktion (Rekombination) mit $E_R = 45,7 \text{ kJ/Mol H}$ in Abbildung 44.

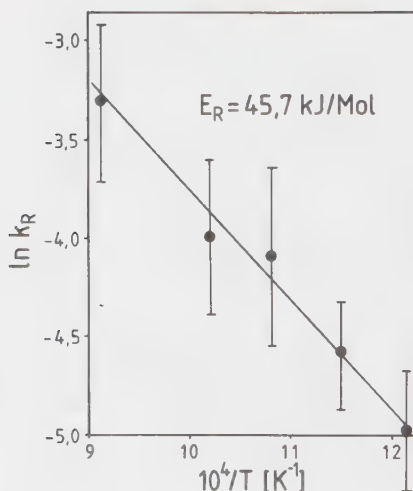


Abb. 44:
Temperaturabhängigkeit
von k_R

Aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstante A kann die Adsorptionseenthalpie zu $H_A = 98,3 \text{ kJ/Mol H}$ ermittelt werden (Abbildung 45).

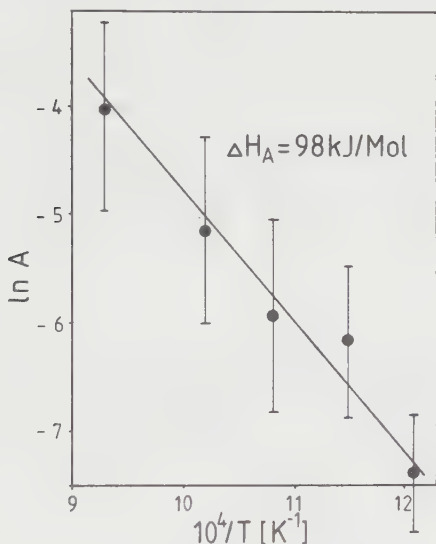


Abb. 45:
Temperaturabhängig-
keit von A

Da die Adsorption ein exothermer Vorgang ist, müssen die Adsorptionskonstanten mit fallender Temperatur zunehmen (96).

Trotz extremer experimenteller Aufwendungen bezüglich der "Sauberkeit" der Apparaturen (UHV-, HV-Technik), muß doch stets mit minimalsten Restverunreinigungen an Sauerstoff und an Wasserdampf gerechnet werden. Dieser Einfluß auf die Kinetik der Hydrierung könnte einen Ansatz zur Erklärung der zunächst widersinnig erscheinenden Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten A für Wasserstoff geben (Abbildung 45).

Sauerstoff und vor allem Wasserdampf, aufgrund der Polarität des H_2O -Moleküls, werden bevorzugt und besonders leicht auf der Titanoberfläche adsorbiert (96). Dadurch findet vor allem mit abnehmenden Temperaturen eine Art "Verdrängung" des Wasserstoffmoleküls durch O_2 und H_2O von Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche statt. Mit der Verringerung verfügbaren adsorbierten Wasserstoffs mit fallenden Temperaturen geht eine größerwerdende Hemmung der Hinreaktion und aufgrund der mikroskopischen Reversibilität (49,95) eine gleiche Hemmung der Rückreaktion einher. Auf diese mögliche Interpretation wird in 5.4.11 näher eingegangen.

5.4.9 Abhängigkeit $V_R - T$, $V_R - C_H$

Trägt man die Geschwindigkeit der Dehydrierung als Funktion der Konzentration gelösten Wasserstoffs C_H bei verschiedenen Temperaturen auf, so ergibt sich der in Abbildung 46 zu sehende Zusammenhang.

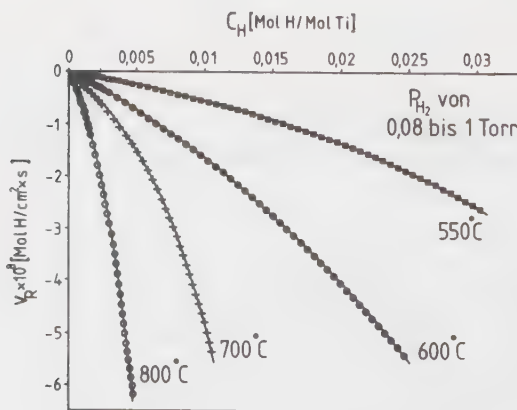


Abb. 46:

Zusammenhang $V_R - C_H$; verschiedene T

Die Geschwindigkeit der Dehydrierung nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu, der parabolische Charakter des Geschwindigkeits-Konzentrationsverlaufs nimmt mit größerer Konzentration und niedrigerer Temperatur ab.

Da nach Gleichungen (18) und (19) die Geschwindigkeit der Dehydrierung allein von der Konzentration abhängt, müssen, gleichgültig von welcher Sättigungskonzentration aus dehydriert wird, temperaturgleiche Dehydrierungskurven im Bereich gleicher Konzentrationen identisch sein. Daß dies der Fall ist, zeigt die Abbildung 47, in der die Dehydrierungskurven, aus-

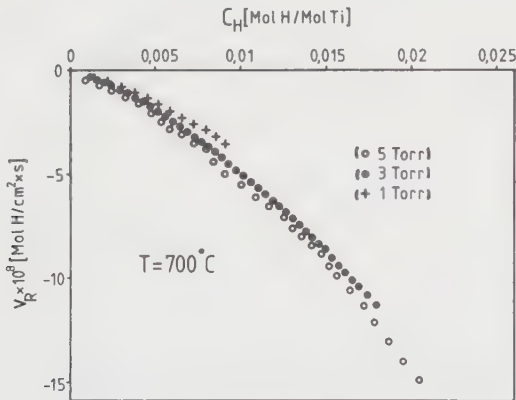


Abb. 47:

Zusammenhang V_R - C_H ; verschiedene P_{H_2}

gehend von Sättigungskonzentrationen, die bei der Hydrierung mit $P_{H_2} = 1, 3, 5$ Torr erreicht werden, dargestellt sind.

5.4.10 Hydrierung

Ein typisches Bild für den Verlauf der Geschwindigkeit der Hydrierung (V_{Hyd}) mit der Konzentration gelösten Wasserstoffs ist der Abbildung 48 zu entnehmen. Für den Versuchs-

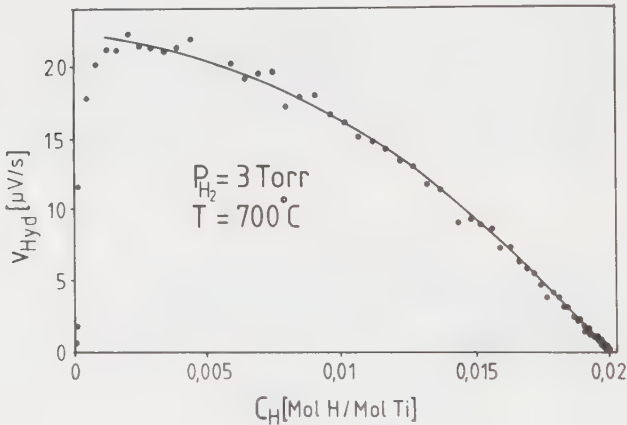


Abb. 48:

V_{Hyd} als Funktion von C_{H}

beginn (kleine C_{H}) gilt das gleiche wie im Falle der Dehydrierung (Abbildung 41), Stichwort Anlaufeffekte.

5.4.11 Hinreaktion

Die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrierung als die Geschwindigkeit für Konzentrationen C_{H} gegen Null definiert, sollte proportional zum Wasserstoffpartialdruck P_{H_2} sein, wie Gleichung (20) beschreibt:

$$V_{\text{O}} = k_{\text{H}} \cdot P_{\text{H}_2} \quad (29) \quad (20)$$

worin k_{H} die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion ist.

Experimentell wird dieser Zusammenhang bestätigt (Abbildung 49), was als weiterer Hinweis auf den die Phasengrenzreaktion bestimmenden Teilschritt der Dissoziation von physisorbierten Wasserstoffmolekeln anzusehen ist (29).

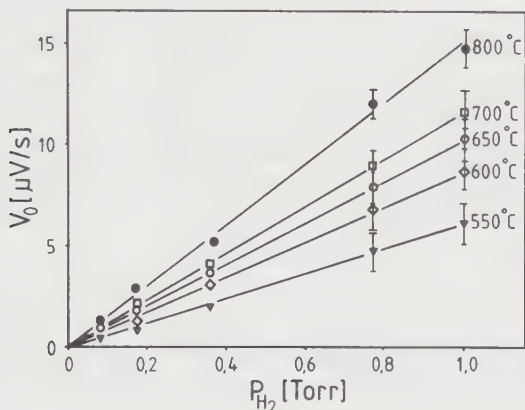


Abb. 49:

Anfangsgeschwindigkeit V_0 der Hydrierung
als Funktion von P_{H_2}

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_H läßt sich die Aktivierungsenergie der Hinreaktion zu 21,7 kJ/Mol bestimmen, Abbildung 50.

In dieser Auftragung wird eine deutliche Abweichung vom linearen Zusammenhang für die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bei 550°C erkennbar. Es zeigt sich dabei die Tendenz zu einer stark erhöhten Aktivierungsenergie, was gleichbedeutend ist mit einer Hemmung der Reaktion oder einer Änderung des Reaktionsmechanismus. Die Änderung besteht in der Ausbildung einer stabilen TiO_2 -Schicht bei Temperaturen um 550°C, welche die Dissoziation von $H_2(ad)$ behindert. Bei Temperaturen >550°C sollte die Dissoziation von $H_2(ad)$ an einer relativ wenig sauerstoffbelegten Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend sein. Zur genaueren Klärung dieser Vorgänge wären Messungen in kleinen Temperaturintervallen notwendig, deren Durchführung im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war.

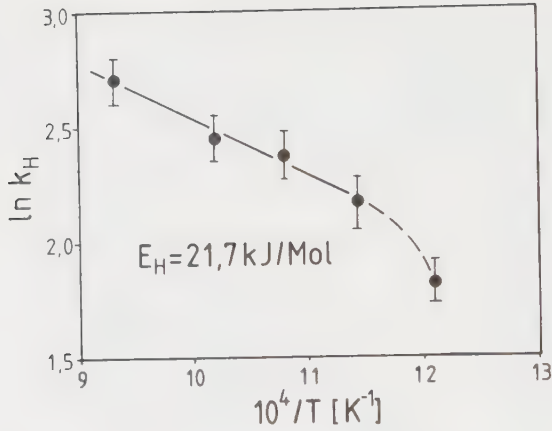


Abb. 50:

Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Hinreaktion

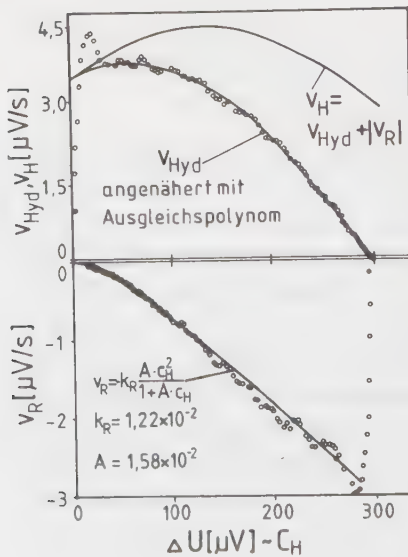


Abb. 51:

Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeit der Hinreaktion v_H

Wie mit Gleichung (17) gezeigt wird, ergibt sich die Geschwindigkeit der Hinreaktion aus der Addition von Hydrierungs- und Dehydrierungsgeschwindigkeit. In Abbildung 51 ist dies anhand der Auswertung zweier Originalmeßkurven der Hydrierung und Dehydrierung zu sehen.

Ein offener Kreis entspricht dabei jeweils einer durch numerische Differentiation nach Newton (49) gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeit bei der dazugehörigen Konzentration gelösten Wasserstoffs. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion V_R als Funktion von C_H kann, wie in 5.4.5 dargestellt, durch den Geschwindigkeitssatz $V_R = -k_R \cdot A \cdot C_H^2 / 1 + A \cdot C_H$ beschrieben werden und ist in Abbildung 51 als durchgezogene Linie zu sehen. Die Geschwindigkeit der Hydrierung V_{Hyd} als Funktion der Konzentration C_H kann durch ein Ausgleichspolynom 4. Grades sehr gut angenähert werden. Aus der Addition von V_R und V_{Hyd} wird dann die Geschwindigkeit der Hinreaktion V_H als Funktion von C_H gewonnen.

In den Abbildungen 52 bis 56 sind die erhaltenen Kurvenverläufe für verschiedene Temperaturen zu sehen. In allen Fällen zeigt sich die erwartete direkte Druckabhängigkeit von V_H . Auffallend ist die Ausbildung eines Geschwindigkeitsmaximums jeweils bei Konzentrationen gelösten Wasserstoffs, die etwa die Hälfte der Sättigungskonzentrationen betragen. Dies steht im Widerspruch zu früheren Ergebnissen (29). Bei hohen Temperaturen, Abbildung 55, und höheren Drücken werden die Maxima deutlicher ausgeprägt. Das Entstehen dieser Maxima wird auf die Überlagerung zweier gegeneinander wirkender Effekte zurückgeführt. Einmal auf die Beschleunigung der Wasserstoffaufnahme durch Gitteraufweitung (41), zum anderen auf eine mit steigender Wasserstoffkonzentration zunehmende Reaktionshemmung durch an der Oberfläche segregierten Wasserstoff. Werden diese physikalischen Vorgänge in Form eines kinetischen Ansatzes in ähnlicher Weise wie in (29,49) formuliert, so können die gerechneten Kurvenverläufe nur teilweise mit den gemessenen Kurven zur Deckung gebracht werden. Ein Geschwindigkeitsansatz, mit dem alle V_H - C_H -Zusammenhänge beschrieben werden können, ist noch unklar.

Überraschend ist vor allem die in Abbildung 57 gezeigte, nahezu völlige Temperaturunabhängigkeit der Maxima bei einem Druck über einen Temperaturbereich von 200°C. Der thermisch aktivierte Prozeß der Gitteraufweitung wird möglicherweise gerade von einem Vorgang, bei dem bei erhöhter Temperatur zusätzliche Leitungselektronen geschaffen werden, kompensiert.

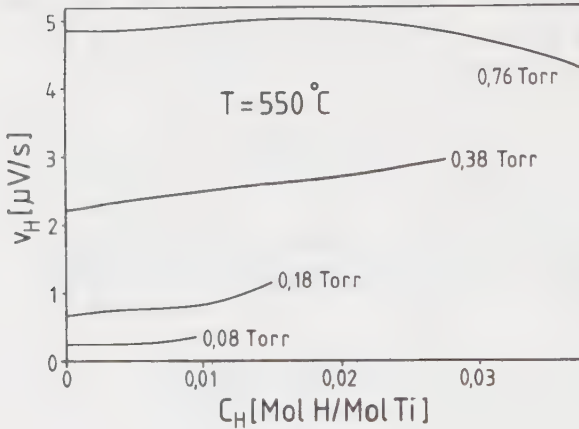


Abb. 52:

$$v_H = f(C_H)$$

550°C

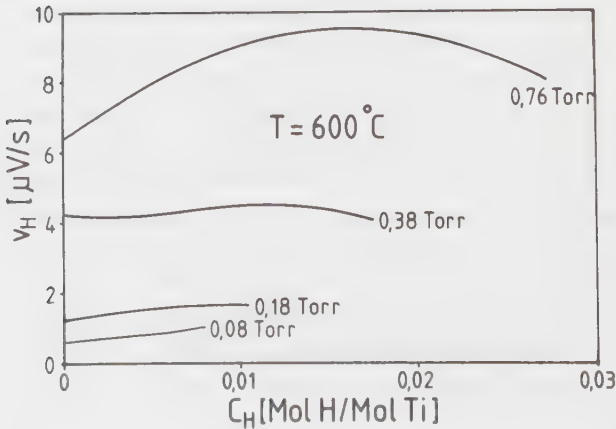


Abb. 53:

$$v_H = f(C_H)$$

600°C

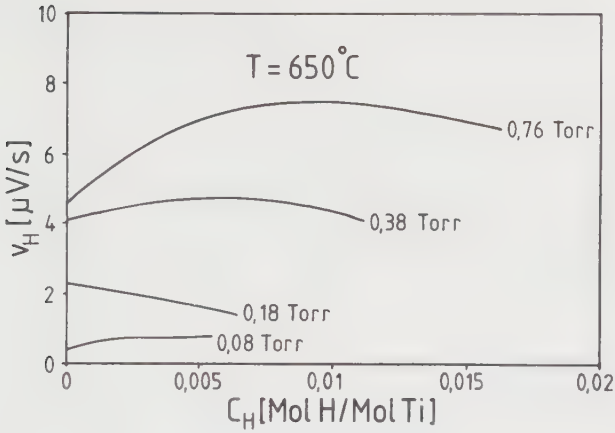


Abb. 54:

$$v_H = f(C_H); 650^\circ\text{C}$$

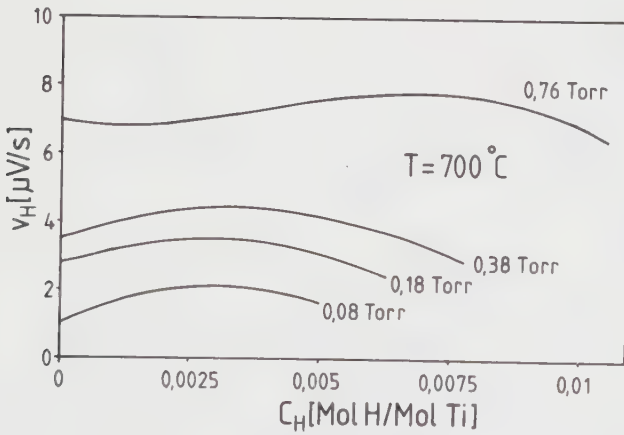


Abb. 55:

$$v_H = f(C_H); 700^\circ\text{C}$$

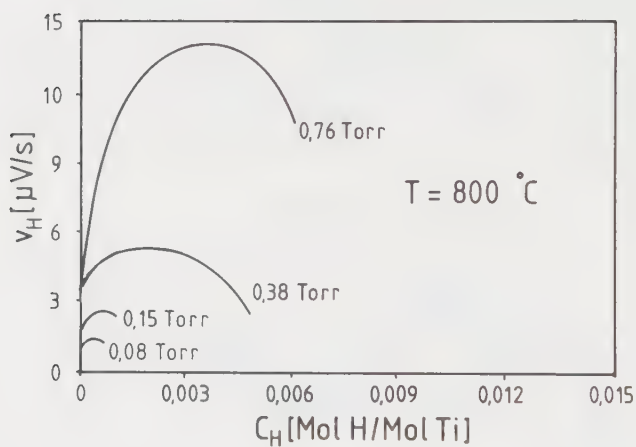


Abb. 56:

$v_H = f(C_H)$; 800°C

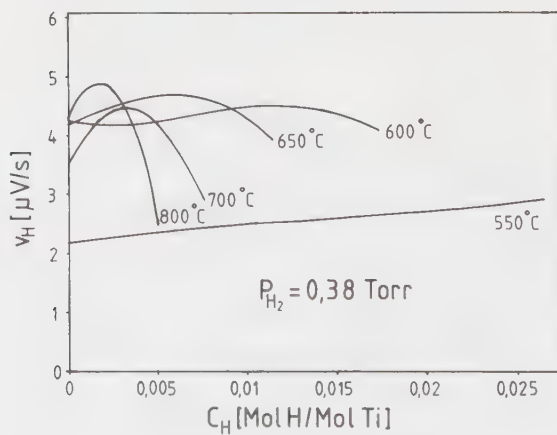


Abb. 57:

$v_H = f(C_H)$; $P_{H_2} = 0,38 \text{ Torr}$

5.4.12 Einfluß des Sputterns auf die Geschwindigkeit der Hydrierung

Wie in 5.4.3 gezeigt wird, kann durch entsprechende apparative Vorkehrungen dafür gesorgt werden, daß bei mehreren aufeinanderfolgenden Hydrierungs- und Dehydrierungszyklen an ein und derselben Probe absolut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Dabei treten keine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit auf.

Erklärt wird dies mit der Tatsache, daß der Einfluß der Oberflächenkontamination auf die Kinetik auf nicht meßbare Größenordnungen reduziert worden ist.

Trotzdem muß weiterhin ein Einfluß des Sauerstoffs angenommen werden, der entweder in Form von adsorbiertem Sauerstoff oder Wassermolekülen vorliegt oder in einer dünnen Oxidschicht gebunden ist, wenn bei Temperaturen kleiner 550°C gemessen wird (82). Diesen Einfluß bestätigen Hydrierungskurven in Abbildung 58, die beide bei $P_{\text{H}_2} = 0,7$ Torr und $T = 500^{\circ}\text{C}$ gemessen wurden, jedoch mit dem Unterschied, daß einmal vor Reaktionsbeginn die Oberfläche der Probe mit Argonionen beschossen wurde, das andere mal nicht.

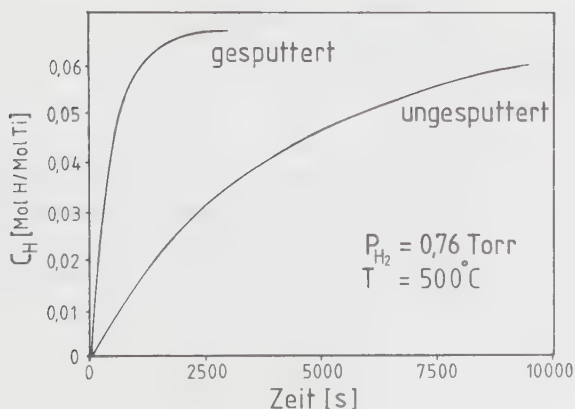


Abb. 58:

Einfluß von Sputtern mit Argonionen

Als Folge dieser Oberflächenzerstäubung wird eine bedeutend höhere Hydrierungsgeschwindigkeit und eine raschere Einstellung des Sättigungswertes beobachtet, während an nicht gesputterten Oberflächen die Wasserstoffabsorption wesentlich langsamer verläuft, mit dem Erreichen der Sättigungskonzentration nach etwa der vierfachen Zeit.

Dieses Probenverhalten wird in Abbildung 59 durch Vergleich mit Versuchen bei verschiedenen Temperaturen aber bei gleichem P_{H_2} verdeutlicht.

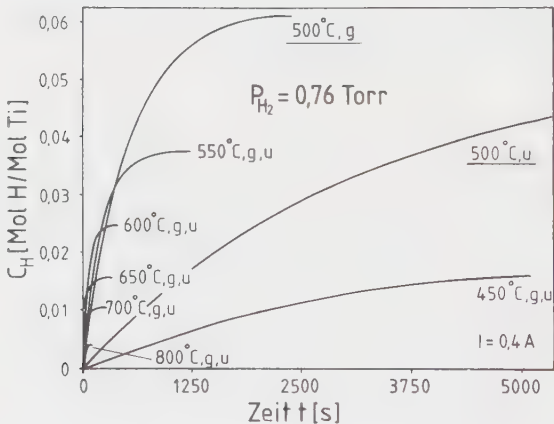


Abb. 59:

u = nicht gesputtert; g = gesputtert. Einfluß von Sputtern mit Argonionen, Systematik der C_H -t-Kurven bei verschiedenen Temperaturen

Dabei fällt das bei volumetrischen Versuchen (3.3.3) gefundene, ganz analoge Probenverhalten auf, daß nämlich die Wasserstoffaufnahme von ungesputterten Proben bei Temperaturen unterhalb 550°C plötzlich wesentlich langsamer erfolgt. Bei höheren Temperaturen wird die erwartete Systematik, größere Temperatur = schnellere Aufnahme und kleinere Sättigungs-

konzentration, beobachtet. Wird nun eine Probe bei 500°C durch Sputtern vorbehandelt, so läßt sich die dann resultierende Meßkurve in diese Systematik mit einordnen. Im diffusionskontrollierten (Volumetrie), wie im phasengrenzreaktionskontrollierten Fall (Resistometrie), kann als Ursache der Reaktionshemmung der auf der Oberfläche vorhandene Sauerstoff angenommen werden, dessen Einfluß durch Sputtern beseitigt werden kann. Das Vorhandensein des Sauerstoffs auf der Oberfläche der Probe wird durch ein Augertiefenprofil, Abbildung 60, eindeutig nachgewiesen.

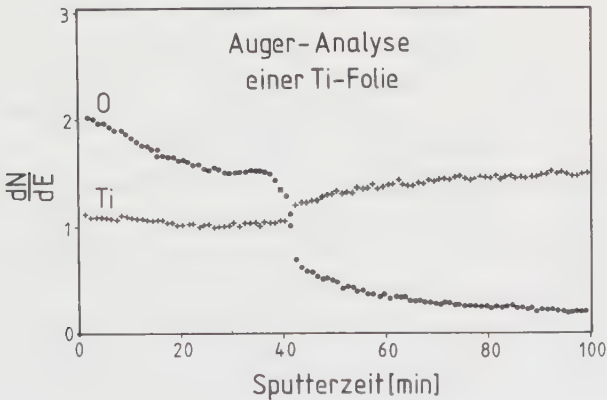


Abb. 60:

Auger-Analyse; Tiefenprofil qualitativ

Bei Temperaturen größer 550°C bewirkt das Sputtern der Probenoberfläche mit Argonionen keine augenscheinliche Geschwindigkeitszunahme. Eine Erklärung hierfür könnte ein geringerer Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Sauerstoff oder eine wenig gehemmte Wasserstoffdissoziation durch die dünne, instabile Oxidschicht sein.

5.4.13 Einfluß des Sauerstoffs

Nach Literaturangaben beginnt die Oxidschicht (Rutil TiO_2) (68) gerade im Temperaturbereich 500°C bis 550°C instabil zu werden, d.h. der zuvor im Oxid gebundene Sauerstoff kann sich in der Matrix lösen und diffundiert merklich nach innen (25,31,35,46,64,72,74,75). Unterhalb von 500°C kann der Lösungseffekt von Sauerstoff im Metall im Vergleich zur Oxidschichtbildung vernachlässigt werden (76). Oberhalb von 500°C , so konnte Pons et al (88) mit Hilfe von Augeruntersuchungen nachweisen, verschwindet auf der Titanoberfläche adsorbierter Sauerstoff.

Eine Hemmung der Wasserstoffaufnahme tritt somit dann auf, wenn eine dichte Oxidschicht ausgebildet werden kann, die die Dissoziation von adsorbiertem H_2 erschwert. Das Vorhandensein von Sauerstoff allein genügt dazu nicht. So haben auch Versuche bei 450°C und tiefer, durch vorheriges Sputtern eine größere Hydrierungsgeschwindigkeit zu erzielen, keinen Erfolg (Abbildung 59). Die Ursache hierfür dürfte die Art der Versuchsführung sein, die eine Zeitspanne von einigen Minuten zwischen dem Sputtervorgang und dem eigentlichen Versuchsbeginn durch das Fluten des UHV-Systems mit Helium auf Atmosphärendruck erfordert. Dadurch kann die zunächst "saubere" Oberfläche wieder mit Sauerstoff belegt und bei diesen Temperaturen eine stabile Oxidschicht gebildet werden, bevor die eigentliche Messung beginnt (72,82). Mit abnehmender Temperatur wird die Adsorptionskonstante für Sauerstoff größer (94), da dessen Adsorption ein exothermer Vorgang ist. Somit bereitet auch das Erzielen "sauberer" Oberflächen bei niedriger werdenden Temperaturen immer größere Schwierigkeiten.

5.4.14 α , $\alpha + \beta$ -Gebiet, Maximum von $\Delta U \sim \Delta G$

Für Messungen im α , $\alpha + \beta$ Übergangsbereich werden Wasserstoffpartialdrücke bis 15 Torr vorgegeben, bei Temperaturen von 350 bis 900°C . Die registrierten Spannungs-Zeit-Kurven für

Hydrierung und Dehydrierung weichen von den Ergebnissen in der reinen α -Phase stark ab, wie Abbildung 61 zeigt.

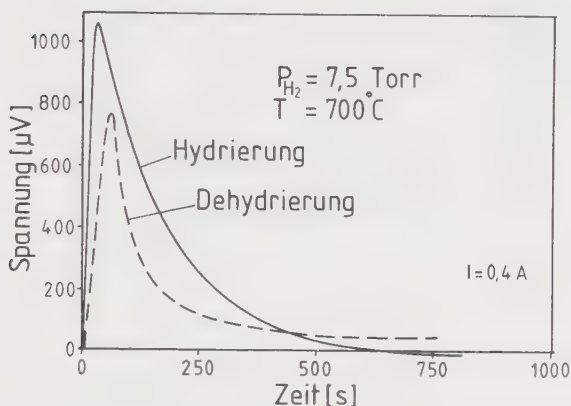


Abb. 61:

U-t-Kurven, höhere Drücke P_{H_2}

Es treten Spannungsmaxima auf, die auf die Konzentrationsabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes in der β -Phase zurückgeführt werden könnten. Bewußt wird hier von Spannungs-Zeit-Verläufen und nicht von Konzentrations-Zeit-Kurven gesprochen, da in dem betrachteten Bereich der Zusammenhang $\Delta C_H - \Delta \zeta$ nicht bekannt ist. Abbildung 62 zeigt Hydrierungsversuche bei 550°C und bei verschiedenen Drücken. Bei $P_{H_2} = 1 \text{ Torr}$ gleicht der Kurvenverlauf noch den Verläufen, wie sie im reinen α -Phasengebiet auftreten. Für alle höheren Drücke durchlaufen die Spannungs-Zeit-Kurven ein Maximum, das ungefähr bei gleichen Spannungswerten liegt. Einer Zunahme des elektrischen Widerstands durch Wasserstoffaufnahme folgt eine Widerstandsabnahme nach Überschreiten eines Maximums mit zunehmender Wasserstoffkonzentration. Dabei wird bei den höchsten Drücken auch das Maximum am wei-

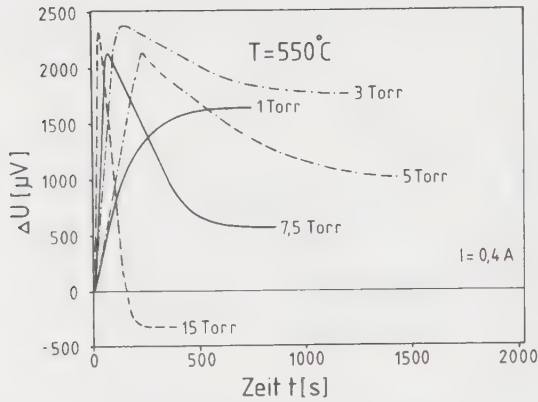


Abb. 62:

ΔU -t-Verlauf; $T = 550^\circ C$; $P_{H_2} = 1-15$ Torr

testen überschritten, zum Teil soweit, daß die wasserstoffbeladene Probe einen niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand annimmt als im wasserstofffreien Ausgangszustand. Diese Kurvenverläufe sind anhand einer Abfolge von Meßreihen, bei denen mit konstantem Druck und verschiedenen

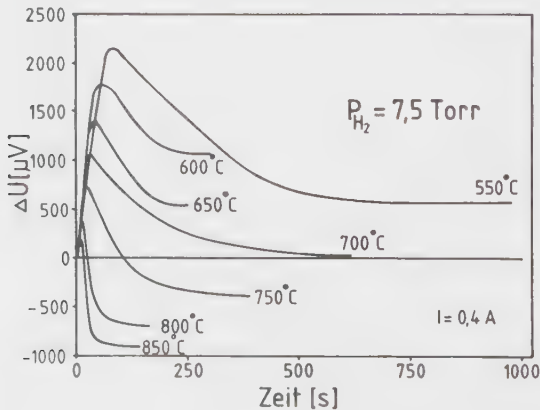


Abb. 63:

ΔU -t-Verlauf, $P_{H_2} = 7,5$ Torr; $T = 550$ bis $850^\circ C$

Temperaturen gearbeitet wurde, noch besser zu verdeutlichen. In Abbildung 63 führt der hohe Druck von 7,5 Torr dazu, daß bei allen Versuchstemperaturen deutlich ein Maximum überschritten wird. Zu erkennen ist auch die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Maxima. Mit abnehmender Temperatur werden die Maxima größer, was mit der zunehmenden Löslichkeit von Wasserstoff in Einklang zu bringen ist.

Bei gleichen Temperaturen wie in Abbildung 63 aber bei $P_{H_2} = 5$ Torr, Abbildung 64, werden die Maxima weniger ausge-

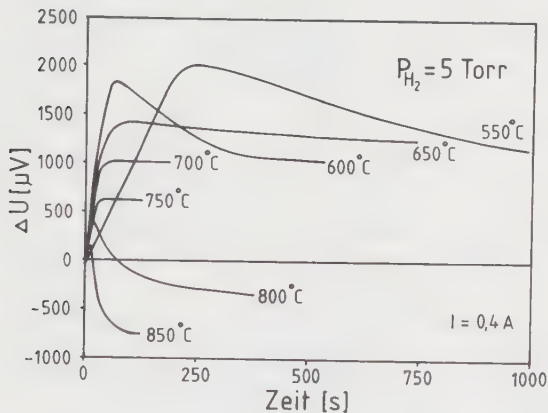


Abb. 64:

ΔU -t-Verlauf; $P_{H_2} = 5$ Torr; $T = 550$ bis $850^\circ C$

prägt überschritten und bei $750^\circ C$ und $700^\circ C$ ähneln die Kurvenverläufe denen in der reinen α -Phase. Bei $P_{H_2} = 3$ Torr, Abbildung 65, treten nur noch bei den höchsten und tiefsten Temperaturen Maxima auf. In Abbildung 66 schließlich verhalten sich die Proben bei $P_{H_2} = 1$ Torr bei allen Temperaturen wie bei Messungen in der reinen α -Phase.

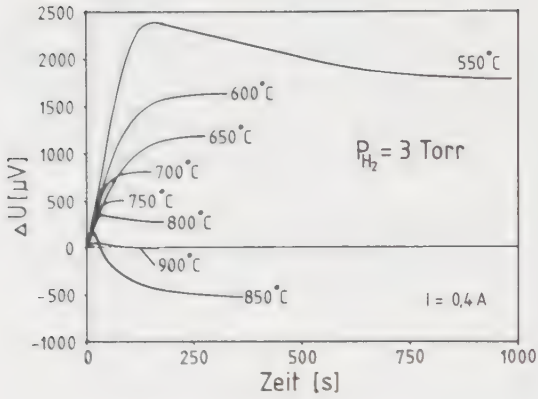


Abb. 65:

ΔU -t-Verlauf; $P_{H_2} = 3$ Torr; $T = 550$ bis 900°C

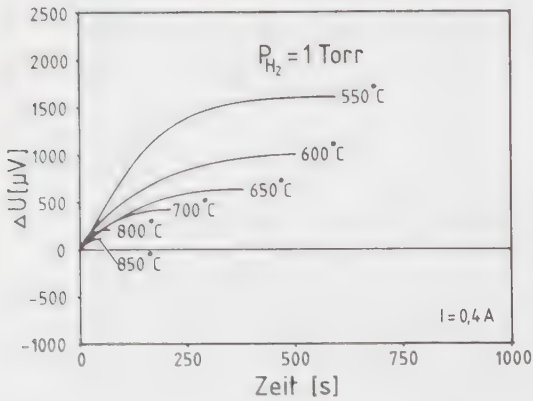


Abb. 66:

ΔU -t-Verlauf; $P_{H_2} = 1$ Torr; $T = 550$ bis 850°C

5.5 Physikalische Ursache des Maximums von ζ

Das Auftreten der in den vorangegangenen Abbildungen gezeigten Maxima wird wie folgt erklärt. In Abbildung 67 (2)

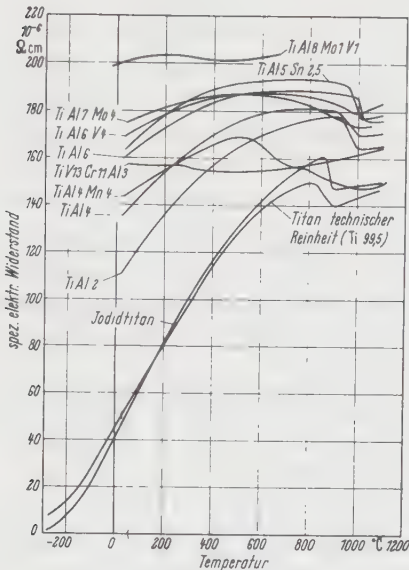


Abb. 67

Zusammenhang von ζ
mit T

wird die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Temperatur für Titan und Titanlegierungen gezeigt, wobei es sich jeweils um den wasserstofffreien Werkstoff handelt. Im Falle des technisch reinen Titans nimmt ζ zunächst annähernd linear mit der Temperatur zu. Bei $882^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ jedoch, gleichzeitig mit der allotropen Umwandlung von α -Titan in β -Titan, nimmt ζ mit weiter steigender Temperatur ab. Das heißt, daß in diesem Kurvenverlauf auftretende Maximum von ζ kann dem Umwandlungspunkt von α - zu β -Titan zugeordnet werden. Aus weiteren Literaturangaben (2,78,79) ist nämlich bekannt, daß der spezifische elektrische Widerstand für β -Titan (ζ_β) deutlich kleiner ist als der des α -Titans (ζ_α).

Somit liegt es nahe, eine Analogie zwischen dem Verhalten des wasserstofffreien Titans und dem des hydrierten Titans, wie es hier gefunden wird, herzustellen.

Die thermische α - β -Umwandlung des unbeladenen Titans erfolgt bei 882°C. Da Wasserstoff ein β -Stabilisator ist (77), wird die α - β -Umwandlungstemperatur bei Aufnahme von Wasserstoff erniedrigt. Bei genügend großen Konzentrationen gelösten Wasserstoffs kann dann auch das Maximum (α - β -Umwandlung) zu entsprechend niedrigeren Temperaturen verschoben werden (37).

Trägt man die dem jeweiligen Maximum entsprechende Spannung, bzw. wenn dieses nicht erreicht wird, die Gleichgewichtskonzentration als Funktion von $\sqrt{P_{H_2}}$ und der Temperatur auf, so erhält man die in Abbildung 68 dargestellten Verhältnisse.

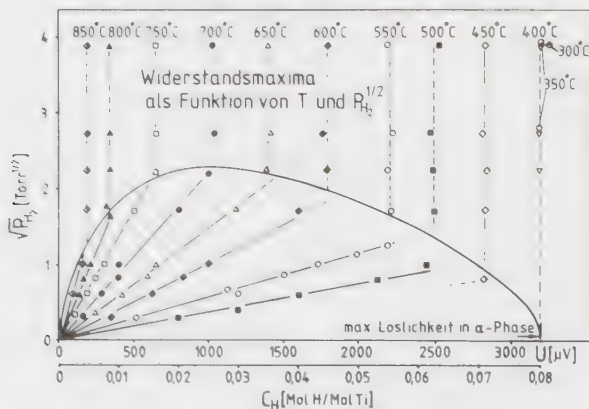


Abb. 68:

"Konstruktion" der Phasengrenze $\alpha/\alpha + \beta$

Alle unter der durchgezogenen Linie liegenden Meßpunkte stellen Sättigungskonzentrationen dar, und es gilt der Sievert'sche lineare P_{H_2} - C_H^S -Zusammenhang. Das heißt, in diesem Bereich liegt ein Einphasengebiet vor, die reine α -Phase. Alle oberhalb dieser Linie aufgetragenen Punkte bezeichnen die dem jeweils überschrittenen Maximum eines Kurvenverlaufs entsprechende Spannung. Die bei gleichen Temperaturen und verschiedenen Drücken leicht differierenden Werte können durch die gestrichelten Linien verbunden werden. Die Lage des Maximums ist bei konstanter Temperatur also unabhängig von P_{H_2} . Aus dem Schnittpunkt einer gestrichelten Linie und der bei der gleichen Temperatur ermittelten Sievert'schen Geraden läßt sich bei mehreren Temperaturen die durchgezogene Linie „konstruieren“, die dem Zustand entspricht, an dem gerade ein Maximum erreicht wird. Da nur etwas oberhalb dieser Linie eine Verminderung von ζ auftritt, die mit der Bildung der krz. β -Phase erklärt werden kann, sollte diese Linie mit der Phasengrenze α , $\alpha + \beta$ -Gebiet praktisch identisch sein (79).

Darauf deutet auch die hier gefundene maximale Löslichkeit von 0,08 Mol H/Mol Ti hin, die bei 400°C erreicht wird und im hier meßbaren Temperaturbereich bis 300°C unabhängig von T wird. Das ist etwa 10% niedriger als der in der Literatur angegebene maximale Wert für die Wasserstofflöslichkeit in der reinen α -Phase (13).

Diese Annahmen werden auch in Abbildung 69 bestätigt, bei der die Temperaturabhängigkeit der Widerstandsmaxima im Vergleich zum Verlauf der Phasengrenze α , $\alpha + \beta$ -Phase aus dem Ti-H-Zustandsdiagramm von Mc. Quillan (13) gezeigt wird. Der Grund für den geringen Unterschied im Verlauf der Phasengrenzen dürften die volumetrisch ermittelten, um 10% niedrigeren Sättigungskonzentrationen für den betrachteten Werkstoff im Vergleich zu dem von Mc. Quillan untersuchten Jodid-titan sein.

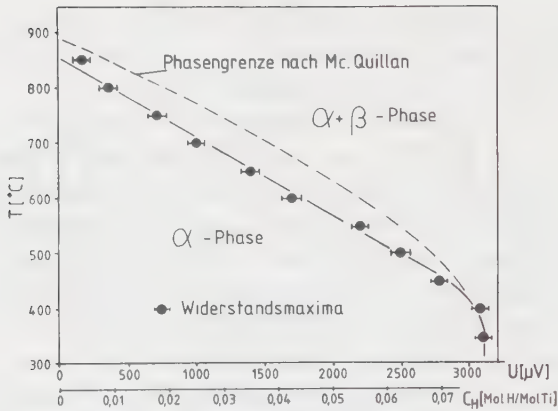


Abb. 69:

Vergleich der resistometrisch ermittelten
Phasengrenze mit Literaturangaben

5.6 Vergleich - Widerstandsmaxima Literatur - vorliegende Arbeit

Das Auftreten der Widerstandsmaxima bei Wasserstoffkonzentrationen kleiner als 0,08 Mol H/Mol Ti (7,5 At.-%) steht im völligen Gegensatz zu Ergebnissen, die aus der Literatur bekannt sind. Wie Abbildung 70 zu entnehmen ist, tritt hier ein Maximum des spezifischen elektrischen Widerstands trotz unterschiedlicher Temperaturen jeweils erst bei etwa 18 At.-% H auf. Dieses Maximum kann also keinesfalls einer Phasenumwandlung zugeordnet werden. Auf die Deutung dieser Messung (13) soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Wasserstoffpartialdrücke, die bei der Hydrierung zum Überschreiten eines Widerstandsmaximums ausreichen (0,08 bis 1 Torr), können nach den bekannten thermodynamischen Daten in keinem Fall zu höheren Konzentrationen als 7,5 At.-% gelösten Wasserstoffs führen. Da für

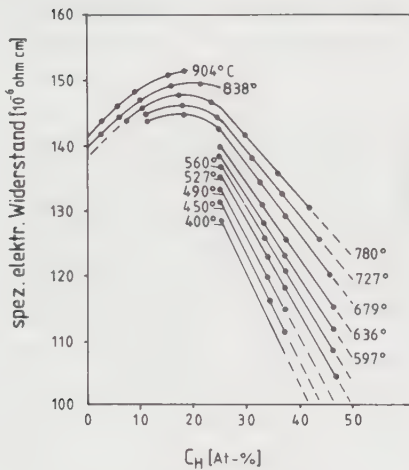


Abb. 70:

Einfluß von gelöstem Wasserstoff auf den spezifischen elektrischen Widerstand von Titan (2,13)

die Korrektheit der verwendeten Wasserstoffpartialdrücke gesorgt wurde, gibt es keinerlei Zweifel an der Richtigkeit der Zuordnung Konzentration C_H - Widerstandsmaximum in der vorliegenden Arbeit.

5.7 Diskussion des Einflusses der Probengeometrie

a)

Die Messung einer phasengrenzkontrollierten Reaktion setzt voraus, daß aufgrund der sehr dünnen Folie zu jeder Zeit ein Diffusionsgleichgewicht an gelöstem Wasserstoff (= kein Konzentrationsgradient) über den gesamten Probenquerschnitt herrscht. Diesen Zustand zeigt die Abbildung 71 für zwei verschiedene Versuchszeiten. Die Einstellung des Gleichgewichts $H_2(ad) \rightleftharpoons H_{ad}$ an der Phasengrenze H_2/Ti sei geschwindigkeitsbestimmend. Die maximale Wasserstoffkonzentration, bei der die reine α -Phase noch existiert und bei deren Überschreiten die β -Phase gebildet wird, wird hier mit $C_{\alpha/\alpha+\beta}$ (Phasengrenze) bezeichnet. Zum Zeitpunkt t_1 ist die reine α -Phase zur "Hälfte mit Wasserstoff aufgefüllt". Zur Zeit t_2 wird

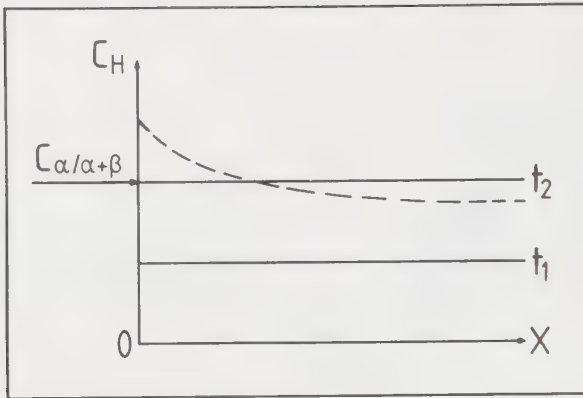


Abb. 71:

Postulierter Konzentrationsverlauf in
Folienproben

die maximal mögliche Konzentration in der α -Phase erreicht. Bis hier hin nimmt der spezifische elektrische Widerstand durch das alleinige interstitielle Lösen von Wasserstoff in der reinen α -Phase linear mit C_H zu. Sobald $C_{\alpha/\alpha+\beta}$ überschritten wird und β -Phasenanteile gebildet werden, nimmt der Gesamtwiderstand der Probe ab, da der spezifische Widerstand der β -Phase deutlich niedriger ist als der des α -Titans (2,78,79). Somit fällt im Idealfall (t_2 sehr klein) das Maximum des spezifischen elektrischen Widerstands mit der Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ zusammen. Das Schichtenmodell (3.3.10) gilt für diese Probengeometrie (Folie) nicht.

Bei ausreichend hohen Wasserstoffpartialdrücken für die Bildung der β -Phase sagt dieses Modell die Wanderung einer β -Schicht ins Probeninnere voraus. Damit ergäben sich gegenläufige Effekte aus einer Widerstandszunahme durch "Auffüllen" der α -Phase einerseits und aus der raschen Widerstandsabnahme durch Wachsen des β -Phasenanteils andererseits. Die gute Übereinstimmung der Lage der Widerstandsmaxima mit Literaturdaten für die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ wäre dann

eher überraschend. Zudem erwartet man in so einem Falle wesentlich weniger ausgeprägte Maxima.

b)

Um sicher zu gehen, daß die verwendeten Titanfolien ($70\text{ }\mu\text{m}$) dünn genug sind, um Phasengrenzreaktionen bei Hydrierung und Dehydrierung erfassen zu können, wurden einige Versuche an $25\text{ }\mu\text{m}$ starken Folien durchgeführt. Dabei ergaben sich keine Unterschiede in den ermittelten Hydrierungs- oder Dehydrierungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu den $70\text{ }\mu\text{m}$ starken Proben, woraus gefolgert werden kann, daß die Folien dünn genug gewählt sind.

c)

In Abschnitt 5.4.3 wurde die sehr gute Reproduzierbarkeit der resistometrisch ermittelten C_H -t-Kurven gezeigt. Es ergaben sich keine Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bei mehreren Versuchszyklen an ein und derselben Probe. Anders hingegen ist das Verhalten für mehrere Versuche hintereinander an Zylinderproben (vgl. Abbildung 27). In diesem, diffusionskontrollierten Fall, wirkt sich das kontinuierliche Lösen von Sauerstoff in der Matrix auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Auch bei den resistometrischen Versuchen muß mit der irreversiblen Aufnahme von Sauerstoff in der Titanfolie gerechnet werden (90). Daß sich dieser Effekt nicht in einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit äußert, erscheint plausibel, wenn in der Matrix kein Konzentrationsgefälle an C_H auftritt. Mit anderen Worten, die Phasengrenzreaktion ist tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend und diese ist unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs in der Matrix.

d)

Die in 5.4.11 beschriebenen Sputterversuche zeigen, daß das Entfernen der Oxidschicht auf der Titanoberfläche die dann

meßbare Hydrierungsgeschwindigkeit erheblich erhöht. Würde die Reaktion diffusionskontrolliert verlaufen, so dürften sich die gemessenen Geschwindigkeiten durch eine Veränderung der Probenoberfläche nicht beeinflussen lassen.

Die oben aufgeführten vier Abschnitte a) bis d) lassen den Schluß zu, daß an der Richtigkeit der Lage der resistometrisch ermittelten Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ keine Zweifel bestehen. Ihr Verlauf bei etwas niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen als bei (15), wurde in 5.5 mit der etwa 10% niedrigeren Löslichkeit des verwendeten Titans erklärt. Aus diesem Grunde und den Argumenten aus a) bis d) folgend, sollte die Möglichkeit eines Konzentrationsverlaufs C_H , wie er in Abbildung 71 gestrichelt eingezeichnet ist, ausscheiden. Läge dieser vor, so könnte durch eine zeitlich frühere β -Bildung die entstehenden Widerstandsmaxima zu niedrigeren Konzentrationen C_H verschoben werden.

Sollte diese Verschiebung nicht auftreten, so müßte ein verzögertes Entstehen der β -Phase und damit eine gehemmte β -Keimbildung während der Zeit des "Auffüllens" der α -Phase postuliert werden.

5.8 Messungen bei Konzentrationen > 7 At.-% H;

Resistometrische Messungen bei höheren Konzentrationen als

7 At.-% H, also außerhalb des Stabilitätsbereichs der reinen α -Phase sind äußerst problematisch, da hierbei der Zusammenhang Widerstand-Konzentration unbekannt ist. Mit möglichen Änderungen der elektronischen Struktur muß gerechnet werden. Zudem besitzt die Matthies'sche Regel keine Gültigkeit mehr. Es gibt bisher lediglich Kenntnisse über den Temperaturkoeffizienten des Widerstands von β -Ti, der als anormal klein gefunden wird. Dabei muß die Zunahme des Widerstands, infolge Temperaturerhöhung und der dadurch erhöhten Streufähigkeit der Elektronenwellen, fast vollständig durch eine Abnahme des Widerstands aufgrund eines anderen

Prozesses kompensiert werden (46). Das läßt auf einen thermisch aktivierten Vorgang schließen, bei dem zusätzliche Leitungselektronen im Metall geschaffen werden (79). Ähnliche Überlegungen dürften auch für den Fall hoher Wasserstoffkonzentrationen zutreffen.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige Versuche in der reinen β -Phase durchgeführt mit dem Ergebnis, daß eine Erhöhung der Konzentration gelösten Wasserstoffs praktisch keine Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands zur Folge hat.

Nach dem Überschreiten der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ (Maximum!) nimmt der spezifische elektrische Widerstand mit steigendem Wasserstoffgehalt zunächst sehr stark ab (Abbildung 72) und durchläuft schließlich ein Minimum, das weit unterhalb des spezifischen Ausgangswiderstandes der wasserstofffreien Probe liegen kann. Nach dem Minimum geht der spezifische elektrischw Widerstand mit weiterer Aufnahme von Wasserstoff in einen stationären Wert über. Wird anschließend der Druck

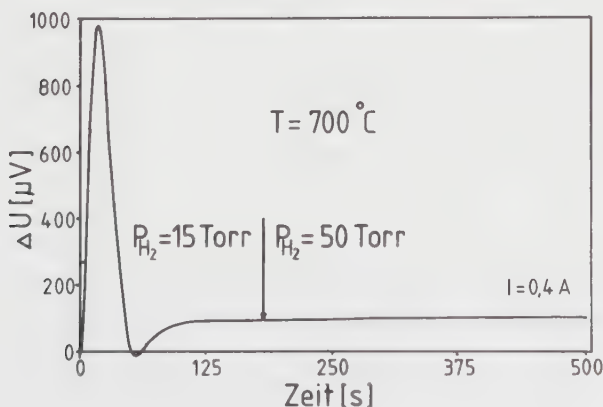


Abb. 72:

Messung in β -Phase, Druckerhöhung von 15 auf 50 Torr

P_{H_2} weiter erhöht (50 Torr), was einer Hydrierung in reiner β -Phase entspricht, (bei geeigneter Wahl von T und P_{H_2}) so erfolgt nur eine äußerst geringe Zunahme des Widerstands. Ob die Lage des Minimums möglicherweise das Überschreiten der Phasengrenze $\alpha+\beta/\beta$ bedeutet, kann hier lediglich vermutet werden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung gestalten sich, wie oben bereits erwähnt, als äußerst schwierig. Da praktisch keine Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration des gelösten Wasserstoffs mit der vorliegenden Meßanordnung mehr registriert werden konnte, wurde auf die Fortführung dieser Versuche verzichtet. Bei der Komplexität der hier zu erwartenden Mechanismen erscheinen auch Untersuchungen weiter in dieser Richtung wenig erfolgversprechend.

6. Zusammenfassung

An technisch reinem Titan Tikrutan der Firma Krupp mit den Qualitäten RT 12 S, RT 15, RT 18 und RT 20, die sich vornehmlich durch ihren in dieser Reihenfolge zunehmenden Gehalt an gelöstem Sauerstoff voneinander unterscheiden, werden Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik der Wasserstoffaufnahme durchgeführt.

Dazu werden zwei verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet, da jeweils nur die eine Meßtechnik für die zu untersuchende Reaktion der Wasserstoffaufnahme geeignet ist.

Mit der volumetrischen Methode wird an dicken Zylinderproben die diffusionskontrollierte Hydrierung untersucht. Dabei können Löslichkeitsdaten, Diffusionskoeffizienten und Informationen über den Einfluß von im Metall gelösten Sauerstoff auf die Wasserstoffaufnahme gewonnen werden.

Mit Hilfe der resistometrischen Methode wird an dünnen Titanfolien die phasengrenzreaktionskontrollierte Hydrierung und Dehydrierung untersucht. Damit kann die geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion ermittelt und die physikalischen Vorgänge an der Phasengrenze Metall/Gasphase in Form kinetischer Ansätze beschrieben werden. Der Einfluß von Oxidschichten auf die Kinetik der Wasserstoffaufnahme wird dabei verdeutlicht.

Volumetrie:

Mit der in dieser Ausführung erstmals am System Ti-H benützten volumetrischen Meßmethode kann die Gesamtmenge des von Zylinderproben aufgenommenen Wasserstoffs zeitlich verfolgt werden. Das Verfahren eignet sich für Messungen im Temperaturbereich von 400°C bis 900°C und bei Drücken P_{H_2} von 1 bis 200 Torr.

Mit diesen Parametern können alle im Zustandsdiagramm Ti-H möglichen Zustände bis hin zur Bildung der γ -Phase eingestellt werden.

Die Auftragung der Sättigungskonzentrationen gelösten Wasserstoffs gegen die Wurzel aus P_{H_2} (Sievertauftragung) zeigt in der reinen α -Phase den für niedrige Konzentrationen C_H erwarteten linearen Zusammenhang, woraus auf die atomare Lösung des Wasserstoffs geschlossen werden kann. Bei höheren Konzentrationen C_H tritt eine Abweichung vom Sievertverhalten zu niedrigeren Löslichkeiten auf. Sie wird erklärt durch die erschwerte Aufnahme von Wasserstoff durch die gegenseitige Behinderung der H-Atome im Wirtsgitter. Die gemessenen Löslichkeiten liegen etwa 10% niedriger als bei vergleichbaren Untersuchungen in der Literatur, die allerdings im Unterschied zum hier verwendeten technisch reinen Titan an Jodidtitan durchgeführt wurden. Die niedrigere Löslichkeit wird deshalb auf den größeren Anteil an Verunreinigungen zurückgeführt.

Oberhalb von 500°C kann aus dem Verlauf der ermittelten C_H -t-Kurven der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in der reinen α - und der reinen β -Phase ermittelt werden, da eine diffusionskontrollierte Wasserstoffaufnahme erfolgt. Die erhaltenen Werte und deren Temperaturabhängigkeit stimmen gut mit Daten aus der Literatur, die mit anderen Meßmethoden erhalten wurden, überein. Bei Temperaturen < 500°C ergeben sich C_H -t-Verläufe, bei denen die Aufnahme von Wasserstoff wesentlich langsamer erfolgt als nach der Rechnung für diffusionskontrollierte Hydrierung erwartet wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Wasserstoffaufnahme ist nun eine Phasengrenzreaktion, die mit dem im Abschnitt "Resistometrie" gezeigten Verfahren identifiziert wird als die Dissoziation und die Rekombination von Wasserstoffmolekülen. Diese Reaktion wird von einer dichten TiO_2 -Schicht (Rutil) stark gehemmt. Die Oxidschicht wirkt also nicht diffusionshemmend,

sondern erschwert die Dissoziation von H_2 sehr stark. Wird bereits dissoziierter Wasserstoff verwendet, so ergibt sich eine wesentlich schnellere Hydrierung und der dann erhaltene C_H -t-Verlauf läßt sich wieder durch Diffusion beschreiben.

Bei Temperaturen $> 500^\circ C$ beginnt das TiO_2 instabil zu werden und behindert die Wasserstoffaufnahme nicht mehr. Der freiwerdende Sauerstoff diffundiert entweder in die Matrix oder dampft bei höheren Temperaturen nach der Verbindung mit Ti als flüchtiges Oxid ab. Das abdampfende Oxid schlägt sich auf den Quarzrezipientenwänden nieder und bildet eine schwarzblaue Schicht. Die Analyse dieser Schicht mit einer Mikrosonde ergibt hohe Konzentrationen an Sauerstoff und Titan. Der sich in der Matrix irreversibel lösende Sauerstoff bildet in der anfangs homogenen Probe eine Eindiffusionszone aus, deren Verlauf mit Hilfe von Mikrohärteprofilen verfolgt werden kann.

Unterschiedliche Konzentrationen gelösten Sauerstoffs im Titan beeinflussen die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme sehr stark, wenn die Diffusion im Festkörper geschwindigkeitsbestimmend ist (35, 89).

Das kann bei Hydrierungsmessungen an Titrutanproben unterschiedlichen Sauerstoffgehalts gezeigt werden. Die zunehmende Konzentration gelösten Sauerstoffs in der Reihenfolge RT 12 S, RT 15, RT 18 und RT 20, die nach der Werksanalyse zu erwarten war, wird durch die Zunahme der Mikrohärtigkeit in der gleichen Reihung qualitativ bestätigt (siehe 8. Anhang). Die Hydrierungsversuche zeigen dann, daß eine "kritische" Sauerstoffkonzentration existiert, bei der die größte Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme erreicht wird. Das ist für die Qualität RT 15 der Fall, das sauerstoffärmere RT 12 S nimmt den Wasserstoff langsamer auf. Erklärt wird dieser Effekt durch

die vom Sauerstoff bewirkte irreversible Gitteraufweitung, die anscheinend bei dieser Charge einen optimalen Wert besitzt und erleichterte Diffusionswege bewirkt. Mit größeren Sauerstoffkonzentrationen als im RT 15 nimmt die Geschwindigkeit der Hydrierung wieder ab. Der Effekt der Gitteraufweitung wird vergleichsweise gering im Vergleich zu der vom Sauerstoff verursachten Erniedrigung der Wasserstoffaktivität im α -Titan. Zudem wird das Sauerstoffatom im h.d.p.- α -Titan bevorzugt in Oktaederlücken eingebaut. Das führt zur Verzerung der von Wasserstoffatomen bevorzugten Tetraederlücken, wodurch die weitere Aufnahme von Wasserstoff erschwert wird. Der Sauerstoff stabilisiert somit die α -Phase, aufgenommener Wasserstoff die β -Phase.

Beide Effekte zusammen bewirken bei Messungen über die reine α -Phase hinaus, eine mit steigenden Sauerstoffkonzentrationen verlangsamte α - β -Umwandlung. Durch zunehmende Sauerstoffgehalte wird auch die Wasserstofflöslichkeit etwas erniedrigt. Das Überschreiten der Phasengrenzen α/β und $\beta/\beta+\gamma$ im Zustandsdiagramm Ti-H äußert sich in den C_H -t-Kurven jeweils in einer beschleunigten Wasserstoffaufnahme. Eine mögliche Erklärung dieses Befundes wird mittels eines "Schichtenmodells" gefunden. Dieses setzt voraus, daß, ausgehend von einer reinen α -Probe durch Wasserstoffaufnahme eine thermodynamisch zu erwartende Schichtabfolge γ -, β -, α -Schicht vom Probenäußeren ins Innere gebildet wird. Je nach Versuchsbedingungen liegt kurz nach Hydrierungsbeginn entweder eine reine α -Probe vor, eine α -Probe mit äußerer β -Schicht oder die gesamte Abfolge α -, β -, γ -Schicht. Mit zunehmender Wasserstoffaufnahme wandert die Phasengrenze β/γ (langsam) und α/β (schnell) ins Probeninnere. Solange noch eine α -Schicht verbleibt, ist die Diffusion hierin der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Hydrierung ($D_\alpha \ll D_\beta$). Ist die α -Schicht "verbraucht", so wird die Reaktion der Wasserstoffaufnahme von der Diffusion in der β -Schicht kontrolliert und stark beschleunigt. Falls die Bil-

dung einer γ -Schicht thermodynamisch möglich ist, beeinflußt diese aufgrund ihrer mikroskopischen Rissigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

Nach Überschreiten der Phasengrenze $\beta/\beta+\gamma$ im Zustandsdiagramm Ti-H wird erneut mit erhöhter Geschwindigkeit Wasserstoff aufgenommen. Die fortschreitende Versprödung ins Metallinnere unter gleichzeitiger Bildung von Mikrorissen führt zu einer vergrößerten aktiven Probenoberfläche. Dieser Effekt wird deutlich bei Versuchen, die eigentlich eine oberflächenreaktionskontrollierte Hydrierung erwarten lassen, bei denen aber bei Vorhandensein einer äußeren γ -Schicht deren "Durchlässigkeit" zu einer diffusionsbestimmten Wasserstoffaufnahme führt.

Resistometrie:

Die resistometrische Meßmethode ist wesentlich besser als die Volumetrie dazu geeignet, sehr kleine Konzentrationsänderungen an gelöstem Wasserstoff im Bereich 0-7 At.-% H zu messen. In diesem Konzentrationsbereich, bei dem die reine α -Phase stabil ist, ist die Konzentrationsänderung gelösten Wasserstoffs direkt proportional zur Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands. Mit den volumetrisch am gleichen Werkstoff ermittelten Löslichkeitsdaten wird bei gleichen Versuchsparametern der Zusammenhang Konzentrationsänderung ΔC_H - Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands $\Delta \zeta$ gewonnen.

Mit der Lösung von Wasserstoff im Titan werden zusätzliche Streuzentren für die Elektronenwellen geschaffen, wodurch der spezifische elektrische Widerstand in der reinen α -Phase mit steigendem C_H zunimmt. Die Auftragung $\sqrt{P_{H_2}} - \Delta \zeta$ liefert einen linearen Zusammenhang für alle Versuchstemperaturen. Daraus geht in Analogie zur Sievertauftragung $\sqrt{P_{H_2}} - C_H^S$ die genannte Proportionalität zwischen ΔC_H und $\Delta \zeta$ hervor.

Mit dieser Kenntnis kann dann die Aufnahme und im Gegensatz zur Volumetrie auch die Abgabe von Wasserstoff zeitlich verfolgt werden. Die Messungen erfolgen an Titanfolien, die so dünn gewählt sind, daß stets ein Diffusionsgleichgewicht an Wasserstoff über dem Probenquerschnitt eingestellt ist. Damit werden Phasengrenzreaktionen geschwindigkeitsbestimmend für die Hydrierung und Dehydrierung und deren Untersuchung experimentell ermöglicht.

Aus den gemessenen C_H -t-Kurven kann durch numerische Differentiation die bei der jeweiligen Konzentration gelösten Wasserstoffs vorliegende Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Die Geschwindigkeit der Hydrierung V_{Hyd} setzt sich zusammen aus der Geschwindigkeit der Hinreaktion V_H minus der Geschwindigkeit der Rückreaktion V_R . ($V_{Hyd} = V_H - V_R$).

Für Hydrierungsversuche erhält man den Zusammenhang $V_{Hyd} = f(C_H, P_{H_2})$, für Dehydrierungsmessungen den Zusammenhang $V_R = f(C_H)$.

Somit läßt sich auch $V_H = f(C_H)$ gewinnen. Diese experimentell gefundenen V - C_H -Zusammenhänge lassen sich durch Geschwindigkeitsgleichungen, in die die vermuteten physikalischen Vorgänge formal eingebracht werden, mathematisch formulieren.

So wird der parabolische Charakter des V_R - C_H -Verlaufs durch den Ansatz $V_R = -k_R \cdot C_H^2$ beschrieben. Als physikalischen Vorgang beinhaltet diese Gleichung die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion der Rekombination von Wasserstoffatomen zu Molekülen. Die nach diesem Ansatz berechneten Kurven unterscheiden sich von den experimentell erhaltenen durch langsamere Geschwindigkeiten bei höheren Konzentrationen C_H . Die daraus vermutete Hemmung der Rückreaktion durch segregierten Wasserstoff an der Oberfläche wird beschrieben durch die Einführung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme.

Damit ergibt sich der folgende Ansatz:

$$V_R = -k_R \frac{A}{1 + AC_H} C_H^2$$

Durch Variation der Adsorptionskonstanten A und der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion k_R kann der nach dieser Gleichung berechnete $V_R - C_H$ Zusammenhang sehr gut an den gemessenen Kurvenverlauf angepaßt werden. Aus den Temperaturabhängigkeiten k_R und A wird die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion und die Adsorptionseenthalpie berechnet. Die Deckungsgleichheit von berechneten und gemessenen Kurvenverläufen läßt die Rekombination von $2H(ad)$ zu $H_2(ad)$ bzw. für die Hydrierung wegen der Reversibilität der Reaktion die Dissoziation von $H_2(ad)$ zu $2H(ad)$ als die geschwindigkeitskontrollierende Phasengrenzreaktion erwarten. Diese Reaktion wird stark von der Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Titanoberfläche beeinflusst. Bei Temperaturen $< 500^\circ C$ bildet sich eine TiO_2 -Schicht, die die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen stark hemmt und eine verlangsamte Hydrierung zur Folge hat. Dieser Effekt kann verhindert werden, indem durch Absputtern der Titanprobe und durch geeignete Versuchsführung dem molekularen Wasserstoff eine oxidschichtfreie Oberfläche "angeboten" wird.

Bei Temperaturen $> 500^\circ C$ bewirkt das Sputtern der Proben keine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeiten. Das deutet darauf hin, daß bereits bei diesen Temperaturen keine stabile, die Dissoziation des $H_2(ad)$ hemmende Oxidschicht mehr vorhanden ist. Der Sauerstoff auf der Probenoberfläche bleibt beweglich und kann entweder in die Matrix diffundieren oder über die Bildung von flüchtigem Oxid abdampfen.

Der Kurvenverlauf $V_H - C_H$ zeigt die Ausbildung eines Geschwindigkeitsmaximums bei mittleren Konzentrationen. Das läßt die Überlagerung zweier gegenläufiger Effekte vermuten. Zum einen eine Beschleunigung der Hydrierung durch Gitteraufweitung, zum anderen eine Hemmung, wie bei der Dehydrierung auch, durch an der Oberfläche segregierten Wasserstoff. Der Einfluß von Sauerstoff und Wasserdampf auf diese Reaktionen wird gezeigt, kann aber bisher in einem Ansatz für den Zusammenhang $V_H - C_H$ noch nicht mathematisch exakt formuliert werden.

Das Überschreiten der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H führt zu einer Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands. Die Lage des entstehenden Widerstandsmaximums läßt sich im Gegensatz zu bisher vermuteten Effekten (13) dem Ort der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ zuordnen. Aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit dieses Maximums kann der Verlauf der Phasengrenze $\alpha/\alpha+\beta$ im Zustandsdiagramm Ti-H ermittelt werden. Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben. Mit dem Überschreiten des Maximums kann keine Aussage mehr über den Zusammenhang $\Delta C_H - \Delta \zeta$ getroffen werden. Die in der Probe vorhandenen Wasserstoffkonzentrationen sind dann so groß, daß eine Änderung der elektronischen Struktur des Titans angenommen werden muß. Bei weiterer Wasserstoffaufnahme bildet sich ein Minimum des spezifischen elektrischen Widerstands aus, das weit unterhalb des Widerstands des wasserstofffreien Titans liegen kann. Darauf folgt eine nur noch geringe Widerstandszunahme mit steigender Wasserstoffkonzentration. Der Einbau von zusätzlichen Streuzentren wird durch das Einbringen von Leitungselektronen nahezu kompensiert.

7. Ausblick, Verbesserungen

In der vorliegenden Arbeit kann der starke Einfluß des Sauerstoffs bzw. des Wasserdampfes auf die Kinetik der Phasengrenzreaktionen mit Wasserstoff, sowie auf die Wechselwirkungen des gelösten Wasserstoffs mit dem Wirtsgitter gezeigt werden.

Für eine bessere Deutung der gefundenen Phänomene wäre eine Fortführung der Untersuchungen, unter Vorgabe von definierten Sauerstoff- und Wasserdampfaktivitäten im Reaktionsgas, wünschenswert.

Zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten der volumetrischen Apparatur bei höheren Wasserstoffdrücken und für anderes Probenmaterial (z.B. TiFe, TiAl₆V₄), sowie für Messungen am Reintitan in der γ -Phase, ist ein kleinerer Ausgleichskörper notwendig.

Um wasserdampffrei arbeiten zu können, ist ein Umbau der Volumetrie in UHV-Technik zu überdenken. Dazu wäre auch der Einbau eines ausheizbaren Differenzdruckmanometers (System Baratron), anstelle des bisher verwendeten Estertropfens, vonnöten.

Zur Aufklärung des Mechanismus des Übergangs von phasengrenzkontrollierter Wasserstoffaufnahme durch Dissoziation von $H_2(ad)$ zu $2H(ad)$ an einer wenig sauerstoff belegten Titanoberfläche bei $T > 500^\circ C$, zu der von einer TiO_2 -Schicht gehemmten Dissoziation bei $T < 500^\circ C$, sollten Messungen im Temperaturbereich $450^\circ C$ bis $550^\circ C$ in Temperaturintervallen von höchstens $10^\circ C$ durchgeführt werden. Dadurch wäre es leichter möglich, eine Änderung des physikalischen Vorgangs anhand der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu erkennen.

Um die Zeit zwischen "Sputterende" und Meßbeginn zu verkürzen, müßte sich die Probe während des Sputtervorgangs bereits auf Versuchstemperatur befinden und die verwendeten Gase sollten ebenfalls auf Versuchstemperatur vorgeheizt werden. Denkbar wäre eine direkte Widerstandsbeheizung der Probe mit hohen Stromstärken. Nach dem Verschieben der Probe in das im Reaktionsofen befindliche Quarzrohr könnte die Widerstandsbeheizung unterbrochen und mit niedriger Stromstärke (0,4 A) die Messung über die Thomsonbrücke vorgenommen werden. Damit wäre es u.U. möglich, resistometrische Hydrierungsmessungen bei $T \leq 450^{\circ}\text{C}$ durchzuführen.

8. Anhang

Mikrohärtemessungen

Wichtig für die vorliegende Arbeit sind die verschiedenen Sauerstoffgehalte der einzelnen Chargen (31). Um eine gewisse Kontrolle über die angegebenen Werte zu erhalten, wurde die Mikrohärte an Proben der verschiedenen Titanqualitäten im Anlieferungszustand gemessen (89). Die Mikrohärte spricht sehr empfindlich auf unterschiedliche O-Gehalte an und man erwartet einen Anstieg der Härte mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Bei den vorliegenden Messungen konnte man dies auch beobachten.

Tabelle: Durchschnittliche Härtewerte der verschiedenen Chargen

Charge	Härte HV ₂₅ pond
RT 12 S	377,0 +- 24,4
RT 15	440,4 +- 52,2
RT 18	504,5 +- 41,4
RT 20	742,3 +- 74,7

Da die Härte über dem Querschnitt der Probe konstant bleibt, kann man von einer homogenen Verteilung des gelösten Sauerstoffs ausgehen (siehe Abb. 73). Die Probenherstellung hat somit den Ausgangszustand nicht beeinflusst.

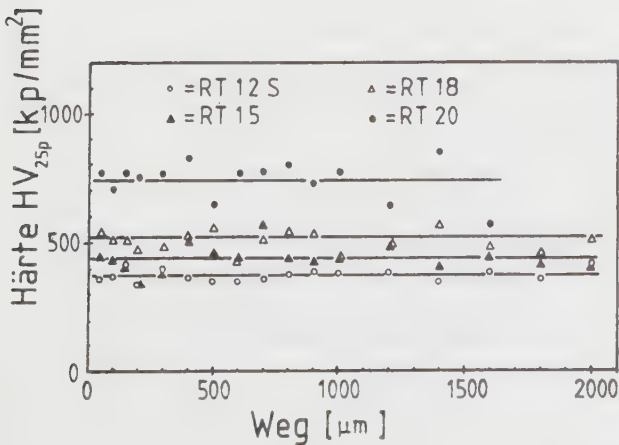


Abb. 73:

Härte HV₂₅ pond
als Funktion
des Ortes.
Links Proben-
oberfläche,
rechts Proben-
mitte.

Die recht hohen Härtewerte lassen sich durch eine Abhängigkeit von der Prüfkraft erklären. Ursache für die Zunahme der Mikrohärtigkeit zu kleineren Prüflasten hin ist der wachsende Anteil der elastischen Verformung im Verhältnis zur Gesamtverformung unter der Prüfkrafteinwirkung, der nach dem Entlasten wieder zurückfedert.

Die Härte ist indirekt proportional zum mittleren Korndurchmesser: Die mittleren Korndurchmesser wurden mit Hilfe des Durchmesserverfahrens bestimmt. Für vorliegende Proben ergaben sich die nachfolgend aufgelisteten Werte.

Tabelle: Mittlere Korndurchmesser der verschiedenen Chargen

Charge	r_K (μm)
RT 12 S	27,1
RT 15	30,1
RT 18	29,5
RT 20	15,4

Diese Werte lassen sich mit den gemessenen Härtewerten vereinbaren. Die mittleren Korndurchmesser der ersten drei Chargen differieren wie die entsprechenden Härtewerte nur wenig untereinander, während sich für den RT 20 eine besonders hohe Härte, bzw. ein besonders kleiner mittlerer Korndurchmesser ergibt.

9. Liste der verwendeten Symbole

A	Adsorptionskonstante
C_H	Konzentration des gelösten Wasserstoffs
$C(t)$	Konzentration zur Zeit t
C^S_H	Sättigungskonzentration
C_O	Konzentration des gelösten Sauerstoffs
C_o	Anfangskonzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_α	Diffusionskoeffizient in der α -Phase
D_β	Diffusionskoeffizient in der β -Phase
δ	Probendicke
E_H	Aktivierungsenergie der Hinreaktion
E_R	Aktivierungsenergie der Rückreaktion
F	Probenoberfläche
J_O	Besselfunktion
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH_A	Adsorptionsenthalpie
$H(S)$	Wasserstoff gelöst in Festkörper
$H_2(g)$	Wasserstoff in der Gasphase
K	Massenwirkungskonstante
$K(T)$	Sievertsche Konstante
k, k_H, k_R	Geschwindigkeitskonstante - der Hinreaktion, - der Rückreaktion
Δl	Längenänderung
l	Probenlänge
$\mu^\circ_{H_2}, \mu^\circ_H$	Standardpotentiale des Wasserstoffs - in der Gasphase - im gelösten Zustand
n_H	Molzahl des gelösten Wasserstoffs
n_{Ti}	Molzahl der Titanprobe
P_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck
Q	Lösungswärme für 1 Mol H_2
R	allgemeine Gaskonstante
r	Zylinderradius
R_Ω	Ohm'scher Widerstand

ζ	spezifischer elektrischer Widerstand
ζ_i	spezifischer elektrischer Widerstand durch Streuung von Fremdatomen
ζ_L	spezifischer elektrischer Widerstand durch Wärmebewegung des Gitters
t	Versuchszeit
T	Temperatur
$U, \Delta U$	Brückenspannung
V_{Ti}	Molvolumen des Titans
$\Delta V(t)$	Volumenänderung zur Zeit t
ΔV	Volumenänderung
V_O	Anfangsgeschwindigkeit
v	Nettoreaktionsgeschwindigkeit
V_{Hyd}, V_H, V_R	Geschwindigkeit - der Hydrierung - der Hinreaktion - der Rückreaktion
ξ_n	Nullstellen der Besselfunktion

10. Literaturverzeichnis

1. Flöhl, R., F.A.Z., Nr. 97, (1983) 29
2. Zwicker, U.; Titan und Titanlegierungen, Springer Verlag Berlin (1974)
3. Libowitz, G.G.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 1
4. Maeland, A.J.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 19
5. Sandrock, G.D.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 353
6. Reilly, J.J.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 527
7. Buchner, H.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 569
8. Wenzel, H., Umschau 80, Heft 1 (1980) 5
9. Wiswall, R.; Hydrogen in Metals II, Springer Verlag (1978) 201
10. Weigand, H.H.; Stahl und Eisen, Nr. 3 (1960) 174
11. Mc. Lellan, R.B., Harkins, C.G.; Mat. Sci. Eng. 18 (1975) 5
12. Rüdinger, K.; Metall 8 (1981) 778
13. Mc. Quillan, A.D.; Proc. Roy. Soc., A 204 (1950) 309
14. Bungardt, K., Preisendanz, H., Dorst, G.D.; DEW-Technische Berichte, 6. Band, Heft 2 (1966) 54
15. Lenning, G.A., Craighead, C.M., Jaffee, R.I., Trans. AIME 6 (1954) 367
16. Kirschfeld, L., Sieverts, A.; Z. Phys. Chemie, A 145 (1929) 227
17. Preisendanz, H., Schürmann, E., Schüler, P., Kauder, G.; Z. Metallkunde, Bd. 65, Heft 3 (1975) 167
18. Wenzel, H.; Metall 34, Heft 5 (1980) 407
19. Arita, M., Shimizu, K., Ichinose, Y.; Met. Trans. A., Vol. 13A (1982) 1329

20. Gabidullin, R.M., Kolachov, B.A. Bukhanova, A.A.,
Shchekoturova, E.V.; Int. Conf. on Ti, 3d, Moscow (1976)
1365
21. Jostsons, A., Jenkins, A.E.; Trans. AIME 239 (1967) 1318
22. Gibb, T.R.P., Kruschwitz, H.W.jr.; J. Amer. Chem. Soc.
72 (1950) 5365
23. Gibb, T.R.P., Mc. Sharry, Bragdon, R.; J. Amer. Chem. Soc.
73 (1951) 1751
24. Albrecht, W.M., Mallett, M.W.; Trans AIME 212 (1958) 204
25. Nagasaka, M., Yamashina, T.: J. Less. Comm. Met. 45
(1976) 53
26. Dantzer, P. Kleppa, O.J., Melnichak, M.E.; J. Chem.
Phys. 64, 1 (1976) 139
27. Papazoglou, T.P., Hepworth, M.T.; Trans. TMS.-AIME 242
(1968) 682
28. Wasilewski, R.J., Kehl, G.L.; Metallurgia 50 (1954) 225
29. Hofmann, F.; Dissertation 1977 UNI Erlangen-Nürnberg
30. Reichardt, J.W.; J. Vac. Sci. Tech. Vol. 9, 1 (1971) 548
31. Schoenfelder, C.W., Swisher, J.H.; J. Vac. Sci. Tech.
Vol. 10, 5 (1973) 862
32. Hofmann, F., Auer, W.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84
(1980) 1168
33. Flanagan, T.B.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon
Press, Elmsfort N.Y., Geilo (1978) 135
34. Lynch, J.F., Tanaka, J.; Scripta Met. 13 (1979) 599
35. Simon, H.; Metalloberfläche 5 (1982) 211
36. Vitt, R.S., Ono, K.; Trans. AIME 2 (1971) 608
37. Mc. Quillan, A.D.; J. Inst. Met. 78 (1950) 249
38. Davies, M.H., Birchenall, C.E.; Trans. AIME (1951) 877
39. Hughes, P.C., Lamborn, I.R.; J. Inst. Met. 89 (1960) 165
40. Thoma, M.; Metalloberfläche 36, 4 (1982) 134

41. Lee, H.M.; J. Mat. Sci. 14 (1979) 1002
42. Mc. Lellan, R.B., Harkins, C.G.; Mat. Sci. Eng. 18 (1975) 5
43. Wagner, C.; Acta Met. 19 (1971) 843
44. Eichenauer, W.; "Gase in Metallen", DGM, Darmstadt (1982) 1
45. Vibrans, G.; Arch. Eisenhüttenwesen 51 (1980) 383
46. Ames, A.D., Mc. Quillan, A.D.; Acta Met. 4 (1956) 609
47. Hepworth, M.T., Schuhmann, R. jr.; Trans. AIME 224 (1962) 928
48. Fromm, E., Gebhard, E.; "Gase und Kohlenstoff in Metallen", Springer Verlag, Berlin (1976)
49. Auer, W., Dissertation 1973, UNI Stuttgart
50. Schah, K.K., Johnson, D.L.; Int. Conf. on Ti, 3d, Moscow (1976) 1377
51. König, H.J., Lange, K.W.; Arch. Eisenhüttenwesen 46 (1975) 237
52. Stout, L., Gibbons, M.D.; J. Appl. Phys. 26 (1955) 1488
53. Schleicher, H.W., Zwicker, U.; Z. Metallkunde 47 (1956) 570
54. Engell, H.J., Hauffe, K., Ilchner, B.; Z. f. Elektrochemie 58 (1954) 478
55. Müller, T., Studienarbeit 1982, UNI Erlangen-Nürnberg
56. Wallbank, A.D., Mc. Quillan, A.D.; J. Chem. Phys. 51 (1969) 1026
57. Waismann, J.L., Sines, G., Robinson, L.B.; Met. Trans. 4 (1973) 291
58. Jaffee, R.I., Campbell, J.E.; Trans. AIME 185 (1949) 646
59. Lundin, C.E., Lynch, F.E.; "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press Elmsford N.Y., Geilo (1978) 395
60. Mallett, M.W., Koehl, B.G.; J. Electroch. Soc. 109 (1962) 968

61. Crank, J.; "The Mathematics of Diffusion", Oxford Univ. Press (1970) 66
62. Dünwald, H., Wagner, C.; Z. Phys. Ch. 24 (1934)
63. Demarez, A., Hock, A., Meunier, F.; Acta Met. 2 (1954) 214
64. Birnbaum, H.K.; Scripta Met. 7 (1973) 925
65. Wallwork, G.R., Jenkins, A.E.; J. Electroch. Soc. 106 (1959) 10
66. Rüdinger, K; Z. Werkstofftech. 9 (1978) 214
67. Gspann, J.P., Bouquet, S., Le Héricy, J., Langeron, J.P.; Int. Conf. on Ti, 4th, Tokyo (1980) 2839
68. Becker, H.; Z. Metallkde. 72 (1981) 679
69. Kittel, C.; "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg Verlag, München (1973) 307
70. Gualandi, D.; La metallurgia italiano 3 (1957) 149
71. Arita, M., Takashima, N., Ichinose, Y., Someno, M.; Z. Metallkde. 72 (1981) 238
72. Uchida, H., Fromm, E.; "Gase in Metallen", DGM, Darmstadt (1979) 125
73. Grabke, H.J.; Ber. Bunsengesell. phys. Chemie 72 (1968) 541
74. Schah, K.K., Johnson, D.L.; "Hydrogen in Metals" (Bernstein, J.M., Thompson, A.W.) Seven Springs (1974) 475
75. Garcia, E.A.; Z. Metallkde. 63 (1972) 297
76. Hurlen, T.; J. Inst. Met. 89 (1960) 128
77. Ames, A.D., Mc. Quillan, A.D.; Acta Met. 2 (1954) 831
78. de Boer, J.H., Burgers, W.G., Fast, J.D.; Proc. Acad. Sci. Amst. Bd. 39 (1936) 515
79. Powell, R.W., Tye, R.P.; J. Less. Common Metals 3 (1961) 226
80. Hönig, J., Diplomarbeit, Uni Erlangen-Nürnberg, WW IV (1982)
81. Holmann, W.R., Crowford, R.W., Paredes, F.; Trans AIME 233 (1965) 1837
82. Wipf, H.; "Gase in Metallen", DGM Darmstadt (1982) 105

83. Mc Nabb, A., Forster, P.K.; Trans AIME 227 (1963) 618
84. Kasemo, B., Törnqvist, E.; Applications of Surface Science 3 (1979) 307
85. Caskey, G.R.; Mat. Sci. Eng. 14 (1974) 109
86. Hecker, R., Buchkremer, H.P., Stöver, D.; "Gase in Metallen", DGM, Darmstadt (1982) 53
87. Jost, W., Hauffe, K.; "Diffusion", Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1972) 98
88. Pons, F., Bouquet, S., Le Héricy, J., Langeron, J.P.; Int. Conf. on Ti, 3d, Moscow (1976) 1069
89. Kiese, H.; Diplomarbeit, UNI Erlangen-Nürnberg, WW IV (1983)
90. Zwicker, U.; Z.f. Werkstofftechnik 5 (1974) 233
91. Welter, J.M., Witt, J.D.; Met. Tr. A 12 (1981) 1877
92. Hörz, G., Klaiss, R.; Z. Metallkde. 73 (1982) 43
93. Uchida, H., Fromm, E.; Z. Metallkde. 71 (1980) 85
94. Covington, L.C.; Corrosion 35 (1979) 378
95. Grabke, H.J.; Ber. Bunsengesell. phys. Chemie 72 (1968) 541
96. Wedler, G.; "Adsorption", Verlag Chemie (1970) 174

Lebenslauf Manfred S c h n e i d e r

- 1951 geboren am 25. März in Lichtenfels als Sohn des Kaufmanns Hermann Schneider und dessen Ehefrau Lydia, geb. Rieckhof, Krankenschwester
- 1957 Einschulung in die Volksschule Lichtenfels
- 1961 Übertritt in die damalige Oberrealschule Lichtenfels
- 1970 Abitur am neusprachlichen Meranier-Gymnasium Lichtenfels
- 1970 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr, beendet mit dem Dienstgrad "Fähnrich"
- 1971 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- 1974 Diplom-Vorprüfung
- 1977 Diplom-Hauptprüfung im Juli
- 1977 Beginn der Promotion am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl IV: Korrosion und Oberflächentechnik, unter Leitung von Prof. Dr. H. Kaesche am 1. September und wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 1980 Ernennung zum akademischen Rat auf Zeit am 1. November
- 1981 Heirat am 6. März, Ehefrau Gertrud, geb. Ebtsch, Kinderkrankenschwester
- 1982 Geburt der Tochter Nina Anna am 3. November
- 1983 Einstellung bei der Firma NUKEM, Hanau, am 1. Oktober

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich für die Übertragung der vorliegenden Arbeit.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. W. Auer für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie allen Mitarbeitern des Lehrstuhls und der zentralen Werkstätten der Universität Erlangen-Nürnberg für ihre freundliche Unterstützung.

Namentlich erwähnen möchte ich unseren Glasbläser "Conny" Händel und unseren Elektroniker Herrn Rollik, durch deren Mithilfe der experimentelle Teil der Arbeit ermöglicht wurde.

